



LES NOUVEAUX  
**Précis**  
BRÉAL

**Chimie**  
**MPSI**

Cours  
Méthodes  
Exercices résolus

J. MESPLÈDE

**Tout le nouveau programme**

 **Bréal**  
Copyrighted material





LES NOUVEAUX  
**Précis**  
BRÉAL

# Chimie

## MPSI

JACQUES MESPLÈDE

Professeur en classes préparatoires scientifiques

This One



RA43-NGG-HRGK

1, rue de Rome - 93561 Rosny-sous-Bois cedex



Copyrighted material

# LES NOUVEAUX Précis B R É A L

## **Mathématiques 1<sup>re</sup> année**

- Algèbre et Géométrie MPSI
- Analyse MPSI

## **Physique 1<sup>re</sup> année**

- Mécanique MPSI
- Électromagnétisme MPSI
- Électrocinétique MPSI
- Optique MPSI - PCSI - PTSI
- Thermodynamique MPSI

## **Chimie 1<sup>re</sup> année**

- Chimie MPSI

## **Exercices 1<sup>re</sup> année**

- Physique MPSI
- Mathématiques MPSI

*Édition : Julien Barret*

*Maquette : Sophie Martinet*

*Couverture : Sophie Martinet*

*Réalisation : MCP*

© Bréal 2003

Toute reproduction même partielle interdite.

ISBN 2 7495 0232 2



**C**e **Nouveau Précis Bréal**, strictement conforme au nouveau programme s'adresse à tous les étudiants de MPSI. Il aborde le programme de l'année entière et sa nouvelle mise en page accompagne, en la soulignant, la structure du contenu, largement remis à jour. Chaque chapitre est divisé en trois parties complémentaires.

- Le **Cours**, qui comprend les définitions et les explications essentielles pour une compréhension rapide et une mémorisation facile, accompagnées de nombreux exemples et applications permettant de mieux assimiler les notions abordées.
- Les **pages Méthodes**, qui contiennent deux rubriques indispensables pour progresser : *L'essentiel*, qui résume les principales notions introduites dans le chapitre, et la *Mise en œuvre* qui propose un ou plusieurs exercices classiques permettant d'acquérir les méthodes et les bons « réflexes » à avoir.
- Les **Exercices**, classés par niveaux de difficulté : 130 exercices sont ainsi proposés, tous corrigés, avec une solution détaillée enrichie d'astuces et de conseils (précédés des logos ⚡ ou ⚠). La plupart de ces exercices sont accompagnés d'indications regroupées à la fin des énoncés : un petit déclic suffit parfois à éclairer une question obscure !

Il nous est apparu nécessaire d'accorder à ces deux parties, **Méthodes** et **Exercices**, une place importante équivalente à celle du **Cours**, tout au long de cet ouvrage. En effet, l'apprentissage ne peut être efficace qu'en combinant étroitement ces trois dimensions : comprendre, savoir faire et s'entraîner. S'il organise intelligemment son travail et qu'il respecte une discipline, l'étudiant pourra alors progresser dans toutes les matières en gérant au mieux son temps et ses efforts, principale condition de la réussite.

Ainsi, les étudiants de MPSI disposeront, en chimie, d'un outil de travail complet, adapté au rythme soutenu de cette première année de préparation aux concours.

Nous espérons que ce nouveau Précis les aidera à accéder avec confiance en deuxième année et nous répondrons volontiers à toute suggestion, remarque ou critique par e-mail à l'adresse [infos@editions-breial.fr](mailto:infos@editions-breial.fr).

J. Mesplède

# Sommaire

## PARTIE 1

### LECTURE DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

<b>Chapitre 1 ■ La classification périodique .....</b>	<b>9</b>
--	----------

## PARTIE 2

### CINÉTIQUE DES SYSTÈMES CHIMIQUES

<b>Chapitre 2 ■ Cinétique des systèmes chimiques .....</b>	<b>23</b>
<b>Chapitre 3 ■ Mécanismes réactionnels en cinétique homogène .....</b>	<b>57</b>

## PARTIE 3

### RÉACTIONS EN SOLUTION AQUEUSE

<b>Chapitre 4 ■ Réactions acide-base, de complexation et de précipitation.....</b>	<b>87</b>
<b>Chapitre 5 ■ Les réactions d'oxydoréduction .....</b>	<b>119</b>

## PARTIE 4

### ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

<b>Chapitre 6 ■ Configuration électronique des atomes .....</b>	<b>147</b>
<b>Chapitre 7 ■ Structures électronique et géométrique des molécules.....</b>	<b>171</b>

<b>Chapitre 8 ■ Structure et organisation de la matière condensée : cristaux métalliques .....</b>	<b>197</b>
<b>Chapitre 9 ■ Cristaux ioniques, moléculaires et covalents .....</b>	<b>223</b>

## PARTIE 5

### THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES CHIMIQUES

<b>Chapitre 10 ■ Chaleurs de réaction .....</b>	<b>249</b>
---	------------

## ANNEXES

<b>Annexe 1 ■ La liaison d'hydrogène .....</b>	<b>278</b>
<b>Annexe 2 ■ Constantes d'acidité de quelques couples acide-base .....</b>	<b>280</b>
<b>Annexe 3 ■ Produits de solubilité de quelques sels peu solubles .....</b>	<b>281</b>
<b>Annexe 4 ■ Constantes globales de dissociation de quelques ions complexes .....</b>	<b>282</b>
<b>Annexe 5 ■ Potentiels standard de quelques couples oxydant-réducteur .....</b>	<b>283</b>
<b>Index .....</b>	<b>285</b>





# Partie 1

## *Lecture de la classification périodique*

### Plan de la partie 1

Chapitre 1 : La classification périodique .....	9
---	---





# *La classification périodique*

## Introduction

Les chimistes ont toujours cherché les tendances et les similitudes dans les propriétés et les réactions des différents corps purs dont ils disposaient.

La nécessité de classer les corps est apparue dès la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, la classification périodique actuelle est une amélioration de celle de Mendeleiev, datant de 1869.

### Plan du chapitre 1

<b>A. Historique</b>	10
<b>B. La classification périodique des éléments</b>	11
1. Définition d'un élément	11
2. Présentation	11
3. Structure en blocs	14
<b>C. Évolution de quelques propriétés atomiques</b>	14
1. Énergie d'ionisation d'un atome (E.I.)	15
2. Affinité électronique (A.E.)	16
3. Électronégativité ( $\chi$ )	16
<b>D. Évolution de quelques propriétés chimiques</b>	18
1. Caractère acido-basique des oxydes	18
2. Propriétés des chlorures des éléments de la 2 <sup>e</sup> et 3 <sup>e</sup> période	19

## A. Historique

Le classement des éléments chimiques a semblé nécessaire aux chimistes du XIX<sup>e</sup> siècle pour rassembler de petits groupes d'éléments ayant des propriétés semblables. Par exemple, le sodium et le potassium, découverts en 1807, réagissent avec l'air en donnant l'oxyde  $M_2O$ , avec l'eau en donnant du dihydrogène. Ces deux éléments sont des métaux, ils ont les mêmes propriétés chimiques et des propriétés physiques voisines (fig. 1).

Éléments	Na	K
$T_{\text{fus}}/^{\circ}\text{C}$	97,8	63,2
$T_{\text{éb}}/^{\circ}\text{C}$	883	760
$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0,971	0,862

Fig. 1 – Quelques propriétés de Na et K.

Ces analogies se retrouvaient pour d'autres groupes d'éléments et ont permis des débuts de classement.

Dès 1830, **J. W. Döbereiner** (1780-1849) propose un classement de certains éléments en **triades** : celles des métaux alcalins et des halogènes.

En mars 1864, **Newlands** propose un article à la Chemical Society of London, où il suggère que, lorsque les éléments sont rangés par ordre de masse croissante, tout élément a des propriétés semblables à celui qui est à huit cases avant lui et huit cases après lui (un peu comme les **octaves** d'une gamme de musique).

Cette répétition périodique d'éléments semblables à intervalles réguliers dans les octaves de Newlands a conduit au nom de **tableau périodique**. Cependant, la classification de Newlands fut critiquée pour trois raisons essentielles<sup>1</sup> et finalement rejetée et même ridiculisée par ses collègues. L'un des plus acerbes lui demanda même s'il n'envisageait pas un classement par ordre alphabétique.

En 1869, le chimiste allemand J. L. Meyer et le chimiste russe D. Mendeleïev publient séparément des résultats mettant en évidence les idées de périodicité. **J. L. Meyer** publie les courbes de propriétés variées, comme le point de fusion, la température d'ébullition, la densité d'éléments connus en fonction de leurs masses. Les éléments appartenant à la même famille apparaissent dans des positions identiques sur les courbes.

**D. Mendeleïev**<sup>2</sup> publie un tableau périodique (fig. 2) regroupant bon nombre d'éléments rangés en fonction de leur masse atomique croissante dans des cases où il a eu le **génie de laisser des places vides**, car il pensait, à juste titre, que l'élément était encore inconnu. Les éléments de propriétés chimiques voisines sont dans une même colonne appelée **groupe** ; les lignes horizontales sont appelées **périodes**.

	Groupe I	Groupe II	Groupe III	Groupe IV	Groupe V	Groupe VI	Groupe VII	Groupe VIII
<b>Période 1</b>	H							
<b>Période 2</b>	Li	Be	B	C	N	O	F	
<b>Période 3</b>	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
<b>Période 4</b>	K Cu	Ca Zn	* *	Ti *	V As	Cr Se	Mn Br	Fe Co Ni
<b>Période 5</b>	Rb Ag	Sr Cd	Y In	Zr Sn	Nb Sb	Mo Te	* I	Ru Rh Pd

Fig. 2 – Le tableau périodique de Mendeleïev (1869).

1. Critiques contre les octaves de Newlands :

- il assurait que tous les éléments étaient découverts (en 1866, seuls 56 éléments étaient connus) ;
- pour obtenir la répétition des octaves, il était obligé de mettre deux éléments dans la même case, Ni et Co ; Ce et La ;
- certaines familles comprenaient des éléments très différents, comme Co, Ni, Cl et Br, ou Cu, Li, Na et K.

2. Dmitri Ivanovitch Mendeleïev, chimiste russe, 1834-1907. Il occupe la chaire de chimie à l'université de Saint-Petersbourg, travaille sur la compression des gaz et les propriétés de l'air raréfié. Mais surtout en 1869, il publie une classification périodique des éléments dans laquelle il laisse des cases vides. Les éléments manquants, gallium, scandium et germanium, seront découverts quelques années plus tard avec des propriétés en accord avec celles prédites par D. I. Mendeleïev.

Durant la vie de Mendeleïev (1834-1907), les quatre éléments manquants furent découverts avec des propriétés en accord avec leur position prévue par Mendeleïev.

## B. La classification périodique des éléments

### B.1. Définition d'un élément

#### Définition 1

Un **élément** est une entité chimique fondamentale commune aux diverses variétés d'un même corps simple ainsi qu'aux combinaisons de ce corps simple avec d'autres corps.

### B.2. Présentation

La classification périodique des éléments se présente sous la forme d'un tableau à **dix-huit colonnes ou groupes** et à **sept lignes ou périodes** (fig. 3).

#### Propriété 1

Les éléments sont classés par **numéro atomique  $Z$  croissant**, de  $Z = 1$  pour l'hydrogène H à  $Z = 118$  pour l'ununoctium Uno<sup>1</sup>.

1. L'ununoctium Uno a été découvert et synthétisé en 1999.

- Chaque période (sauf la première, la plus courte :  ${}_1\text{H}$ ,  ${}_2\text{He}$ ) commence par un alcalin  ${}_3\text{Li}$ ,  ${}_{11}\text{Na}$ ,  ${}_{19}\text{K}$ ,  ${}_{37}\text{Rb}$ ,  ${}_{55}\text{Cs}$ ,  ${}_{87}\text{Fr}$ ) et se termine par un gaz rare ( ${}_{10}\text{Ne}$ ,  ${}_{18}\text{Ar}$ ,  ${}_{36}\text{Kr}$ ,  ${}_{54}\text{Xe}$ ,  ${}_{86}\text{Rn}$ ,  ${}_{118}\text{Uno}$ ).

- **Les éléments d'une même colonne ont des propriétés physiques et chimiques voisines.**

On distingue généralement :

- Les métaux **alcalins** (colonne 1) de  ${}_3\text{Li}$  à  ${}_{87}\text{Fr}$ .
- Les métaux **alcalino-terreux** (colonne 2) de  ${}_4\text{Be}$  à  ${}_{88}\text{Ra}$ .
- Les métaux de **transition** (colonnes 3 à 12).
- Les **chalcogènes** (colonne 16) de  ${}_8\text{O}$  à  ${}_{84}\text{Po}$ .
- Les **halogènes** (colonne 17) de  ${}_9\text{F}$  à  ${}_{85}\text{At}$ .
- Les **gaz rares** (colonne 18) de  ${}_2\text{He}$  à  ${}_{86}\text{Rn}$ .

Les autres familles d'éléments placés dans une même colonne n'ont pas de nom particulier (colonnes 13, 14, 15).

- Nous distinguons dans la classification périodique les métaux et les non-métaux.

#### Définition 2

- Un élément est un **métal** si l'un au moins de ses oxydes a des propriétés basiques.
- Un élément est un **non-métal** si aucun de ses oxydes n'a de propriétés basiques<sup>2</sup>.

2. Cette définition ne présente pas d'exception.

3. Des exemples sont donnés dans la partie D.1 de ce chapitre.

Un oxyde basique se dissout dans une solution acide. Un oxyde a un caractère acide si sa solution aqueuse est acide ou s'il se dissout dans une solution basique<sup>3</sup>.

P É R I O D E		Groupe																	
		1																	
	1	1	1,0	2															
	2	3	6,9	4	9,0	Métaux													
	3	11	23,0	12	24,3	Métaux de													
				3	4	5	6	7	8	9									
	4	19	39,1	20	40,1	21	44,9	22	47,9	23	50,9	24	52,0	25	54,9	26	55,8	27	58,9
	5	37	85,5	38	87,6	39	88,9	40	91,2	41	92,9	42	95,9	43	(98)	44	101,1	45	102,9
	6	55	132,9	56	137,3	57	138,9	72	178,5	73	180,9	74	183,8	75	186,2	76	190,2	77	192,2
	7	87	(223)	88	226,0	89	227,0	104	(261)	105	(262)	106	(263)	107	(262)	108	(265)	109	(266)
		Alcalins		Alcalino-terreux															

L'U.I.C.P.A. (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) a retenu les noms et symboles suivants pour les éléments artificiels tels que  $Z > 103$  :

$Z = 104$  : Rf, Rutherfordium  
 $Z = 105$  : Db, Dubnium  
 $Z = 106$  : Sg, Seaborgium  
 $Z = 107$  : Bh, Bohrium  
 $Z = 108$  : Hs, Hassium  
 $Z = 109$  : Mt, Meitnerium  
 $Z = 110$  : Ds, Darmstadtium

6	58	140,1	59	140,9	60	144,2	61	(145)	62	150,3	63	151,9
7	90	232,0	91	231,0	92	238,0	93	237,0	94	(244)	95	(243)

Fig. 3 – Classification périodique des éléments.



										Groupe
										18
										2      4,0
										<b>He</b>
			13	14	15	16	17			
			5      10,8 <b>B</b>	6      12,0 <b>C</b>	7      14,0 <b>N</b>	8      16,0 <b>O</b>	9      19,0 <b>F</b>	10    20,2 <b>Ne</b>		
			13    27,0 <b>Al</b>	14    28,1 <b>Si</b>	15    31,0 <b>P</b>	16    32,1 <b>S</b>	17    35,5 <b>Cl</b>	18    40,0 <b>Ar</b>		

## B.3. Structure en blocs

On peut faire apparaître dans la classification périodique une structure en blocs correspondant au remplissage progressif des sous-couches  $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$ .<sup>1</sup>

Le **bloc  $s$**  correspond aux colonnes 1 et 2 : éléments en  $ns^1$  et  $ns^2$ .

Le **bloc  $d$**  possède 10 colonnes de 3 à 12 : remplissage progressif de la sous-couche  $(n-1)d$ , la sous-couche  $ns$  étant saturée en  $ns^2$  (les éléments de transition appartiennent au bloc  $d$ ).

Le **bloc  $p$** , remplissage progressif de la sous-couche  $np$ , les sous-couches  $(n-1)d$  et  $ns$  étant saturées en  $(n-1)d^{10}$  et  $ns^2$ .

Il y a 6 colonnes de 13 à 18 pour le bloc  $p$ .

1. Les notions de couche et de sous-couche seront développées dans le chapitre 6.

Bloc « s »		Bloc « d »										Bloc « p »					
1		Métaux de transition										13	14	15	16	17	18
H	2											B	C	N	O	F	He
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Unu	Unb		Unq		Unh		Uno

Bloc « 4f » : série des lanthanides											
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Lu

Bloc « 5f » : série des actinides									
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es

gaz  
 liquide  
 solide

Fig. 4 – Structure en blocs des éléments et état physique des corps purs simples des éléments sous  $p^0 = 1$  bar et  $T = 298$  K.

Nous avons fait figurer sur la figure 4 la séparation en trait gras entre les métaux (à gauche du trait) et les non-métaux (à droite du trait), ainsi que l'état physique du corps pur simple formé à partir de l'élément.

Par exemple Fe est un solide, Hg est un liquide,  $\text{Cl}_2$  est un gaz,  $\text{Br}_2$  est un liquide et  $\text{I}_2$  est un solide.

## C. Évolution de quelques propriétés atomiques

La position des éléments dans un même groupe provoque une évolution caractéristique des propriétés liées à l'élément sous **forme gazeuse**. Nous limiterons notre étude à l'évolution de :

- l'énergie d'ionisation ;
- l'affinité électronique ;
- l'électronégativité de Mulliken.



## C.1. Énergie d'ionisation d'un atome (E.I.)

### Définition 3

L'énergie d'ionisation E.I. correspond à l'énergie à fournir pour arracher un électron à un atome X en phase gazeuse :



1. Énergies d'ionisation en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  des éléments des quatre premières périodes :

Élément	Numéro atomique Z	Énergie d'ionisation en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
H	1	1310
He	2	2370
Li	3	520
Be	4	900
B	5	800
C	6	1090
N	7	1400
O	8	1310
F	9	1680
Ne	10	2080
Na	11	490
Mg	12	730
Al	13	580
Si	14	780
P	15	1060
S	16	1000
Cl	17	1250
Ar	18	1520
K	19	420
Ca	20	590
Sc	21	630
Ti	22	660
V	23	650
Cr	24	660
Mn	25	710
Fe	26	760
Co	27	760
Ni	28	730
Cu	29	740
Zn	30	910
Ga	31	580
Ge	32	780
As	33	960
Se	34	950
Br	35	1140
Kr	36	1350

L'électron arraché est le moins lié à l'atome.

On parlera d'énergie de première ionisation<sup>1</sup> E.I.<sub>1</sub> pour la formation de  $X^+$  (fig. 5), de deuxième ionisation E.I.<sub>2</sub> pour  $X^{2+}$ , etc.

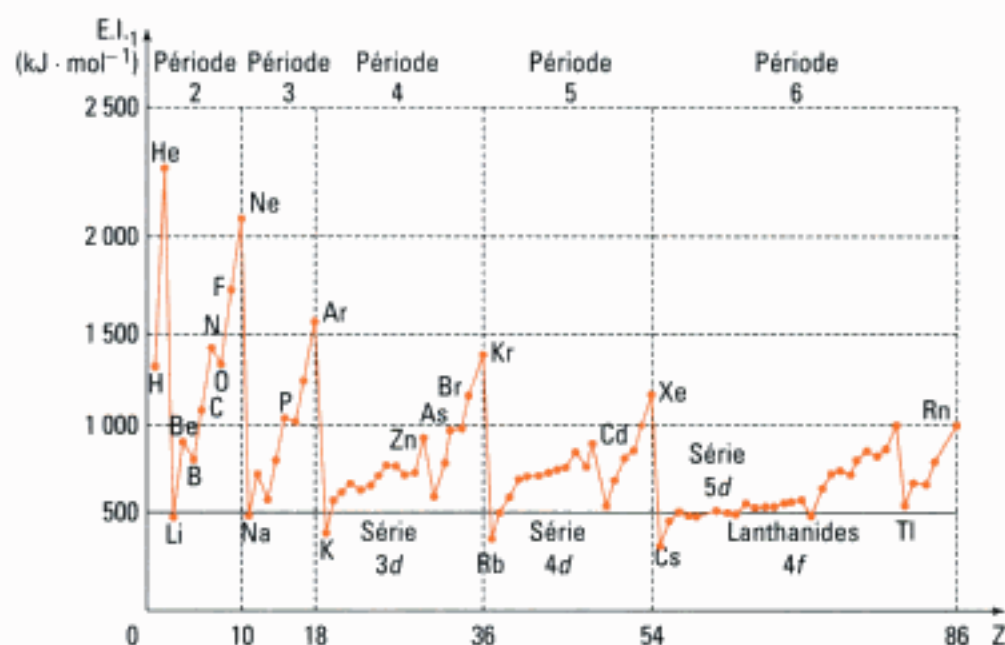


Fig. 5 – Évolution de l'énergie de première ionisation E.I.<sub>1</sub> en fonction du numéro atomique Z.

### Constatations

– Les éléments des gaz rares ( $ns^2, np^6$ ) ont des valeurs d'E.I. élevées, ce qui est normal puisque le processus correspond au désappariement d'un doublet électronique. Viennent ensuite les éléments des halogènes ( $ns^2, np^5$ ). Les éléments alcalins ( $ns^1$ ) ont des valeurs d'E.I. les plus faibles. L'électron externe est faiblement lié au noyau.

– Dans un **groupe quelconque**, E.I. diminue quand Z augmente. Ce phénomène est dû à un effet d'écran croissant des électrons périphériques qui diminuent la charge élevée positive du noyau « vue » par l'électron le plus externe (appelée charge effective), lequel est moins lié au noyau que les autres électrons.

– Dans une période, E.I. croît à peu près régulièrement quand Z croît ; ceci correspond à une augmentation continue de la charge du noyau, et à une augmentation en parallèle de la charge effective.

### Propriété 2

L'énergie d'ionisation E.I. varie différemment dans un groupe et dans une période :

- Dans une période, E.I. croît quand Z croît.
- Dans un groupe, E.I. décroît quand Z croît.

## C.2. Affinité électronique (A.E.)

### Définition 4

L'affinité électronique A.E. correspond à l'opposée de l'énergie mise en jeu pour apporter un électron supplémentaire à un atome X en phase gazeuse :

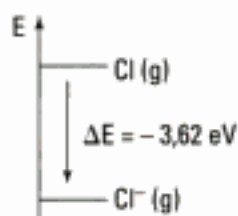
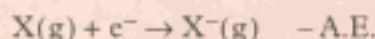
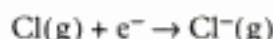


Fig. 6 – Affinité électronique du chlore gazeux : A.E. = +3,62 eV.

L'affinité électronique A.E. traduit l'aptitude d'un atome à pouvoir capter un électron supplémentaire. Plus  $X^-(g)$  est stable et plus l'affinité électronique sera élevée : ce sont les éléments des halogènes qui ont les valeurs de l'A.E. les plus élevées, car les ions halogènes formés sont isoélectroniques des gaz rares qui suivent l'halogène dans la classification :



avec  $Cl^-$  isoélectronique de Ar (fig. 6).

Certains éléments ont une affinité électronique nulle : ceux pour lesquels les sous-couches sont entièrement remplies (cas des éléments des alcalino-terreux et des gaz rares).

### Propriété 3

L'affinité électronique augmente dans une période de la gauche vers la droite, mais reste à peu près constante dans un groupe.

1. Facteur de conversion  
 $1 \text{ eV} \cdot \text{atome}^{-1} = 96,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
 On note souvent, par abus, eV au lieu de  $1 \text{ eV} \cdot \text{atome}^{-1}$ .

La figure 7 donne l'évolution de l'affinité électronique d'un élément selon son numéro atomique Z.

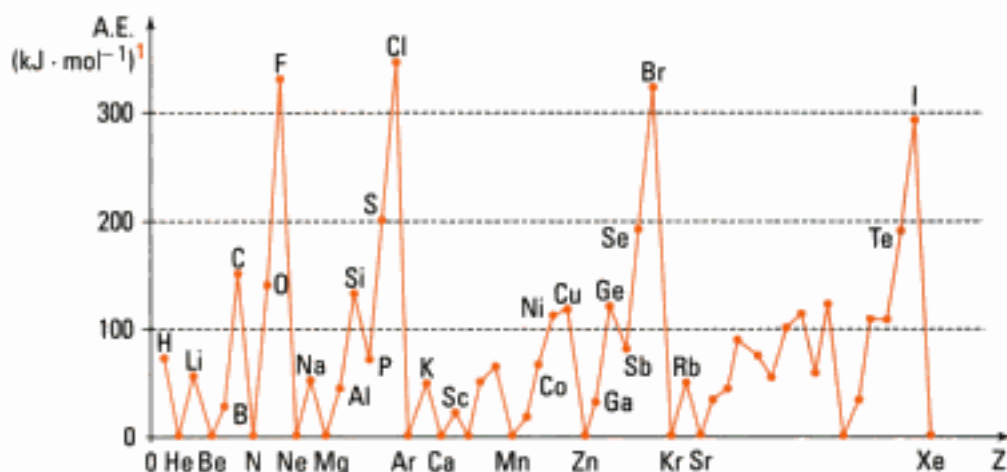


Fig. 7 – Évolution de l'affinité électronique des 54 premiers éléments.

## C.3. Électronégativité ( $\chi$ )

2. Une liaison de covalence est un doublet d'électrons qui assure le lien entre deux atomes.

L'électronégativité correspond pour un atome lié à sa tendance à attirer vers lui les électrons des autres atomes avec lesquels il est engagé dans des liaisons de covalence<sup>2</sup>. Plusieurs échelles d'électronégativité ont été proposées.

Nous limiterons notre étude à l'échelle de Mulliken.

### C.3.1 – Échelle de Mulliken des électronégativités $\chi^M$

#### Définition 5

L'**électronégativité**  $\chi$  d'un élément X est définie dans l'échelle de Mulliken par la moyenne arithmétique des énergies d'ionisation  $E.I.(X)$  et d'affinité électronique  $A.E.(X)$ .

$$\chi_X^M = \frac{A.E.(X) + E.I.(X)}{2}$$

$\chi_X^M$  en électronvolts (eV)  
 $A.E.(X)$  en électronvolts (eV)  
 $E.I.(X)$  en électronvolts (eV)

La difficulté d'évaluer l'affinité électronique de certains éléments limite légèrement l'utilisation de cette définition.

### C.3.2. Électronégativité des éléments

On peut montrer l'évolution de l'électronégativité des éléments dans l'échelle de Mulliken selon une période (fig. 8) ou selon un groupe (fig. 9).

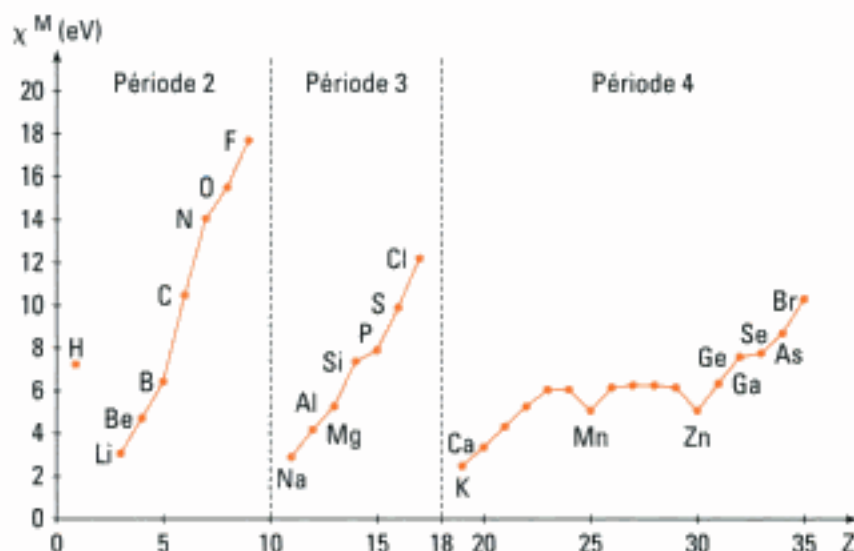


Fig. 8 – Évolution de l'électronégativité des 35 premiers éléments.

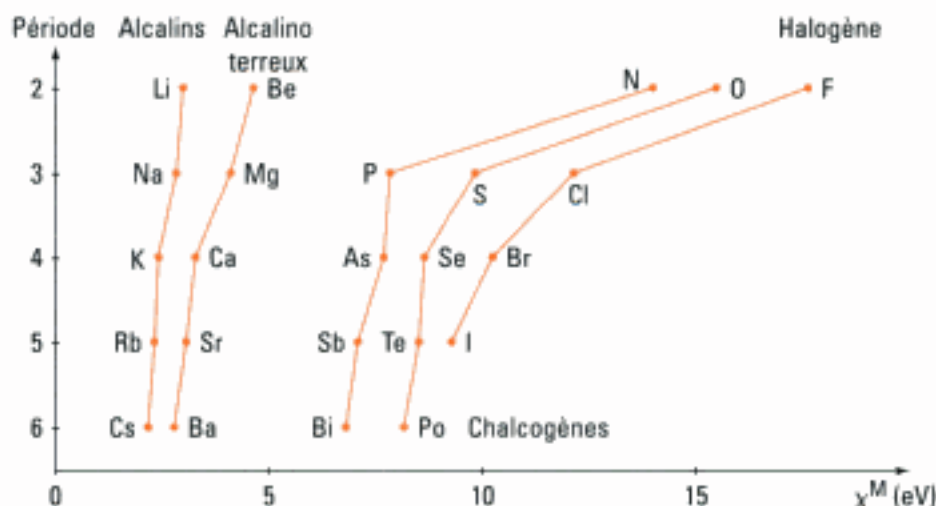


Fig. 9 – Évolution de l'électronégativité des éléments de cinq groupes importants de la classification périodique.

On ne retrouve pas dans ces classements les éléments des gaz rares de l'air. Il s'agit en effet d'espèces monoatomiques. Ils ne donnent des composés qu'avec des éléments fortement électronégatifs, comme le fluor et l'oxygène.

#### Propriété 4

L'électronégativité des éléments croît quand on monte dans un groupe ( $Z$  diminue) et lorsque l'on se déplace de gauche à droite dans une période ( $Z$  augmente).

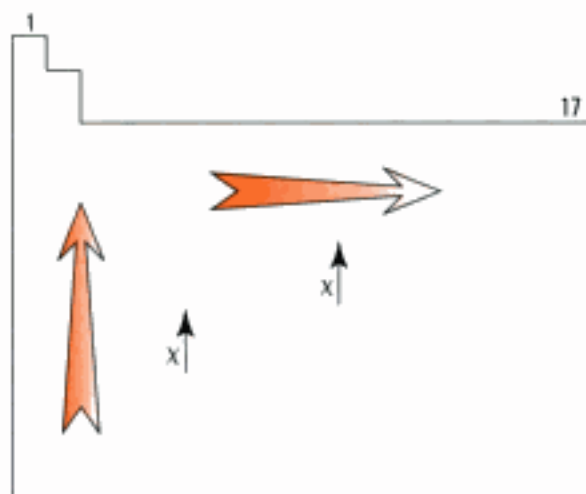


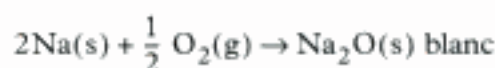
Fig. 10 – Évolution de l'électronégativité des éléments dans la classification périodique.

## D. Évolution de quelques propriétés chimiques

### D.1. Caractère acido-basique des oxydes

La combustion des corps purs simples (fig. 11) sodium, carbone, soufre dans le dioxygène donne lieu à des réactions totales de formation des oxydes.

• Avec le sodium :



En ajoutant un peu d'eau au fond du flacon après la combustion, le solide se dissout. La phénolphtaléine vire au rouge<sup>1</sup> dans la solution obtenue :



$\text{Na}_2\text{O(s)}$  est un **oxyde basique** : Na est un **métal**.

• Avec le carbone :



$\text{CO}_2(\text{g})$  se dissout partiellement dans l'eau en donnant une solution à caractère acide.

$\text{CO}_2(\text{g})$  est un **oxyde acide** : C est un **non-métal**.

• Avec le soufre :

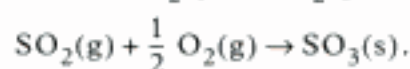


Fig. 11 – Dispositif expérimental pour réaliser des combustions de corps solides.

- ① têt à combustion en terre.  
② dioxygène (g).

1. La phénolphtaléine vire au rouge dans une solution basique.



L'addition dans le flacon où a lieu la réaction provoque la dissolution du gaz et le maintien du brouillard de  $\text{SO}_3(\text{s})$ . La solution obtenue est acide.

$\text{SO}_2(\text{g})$  et  $\text{SO}_3(\text{s})$  sont deux **oxydes acides** : S est un **non-métal**.

## D.2. Propriétés des chlorures des éléments de la 2<sup>e</sup> et de la 3<sup>e</sup> périodes

Le dichlore est un **oxydant puissant** capable de réagir avec tous les éléments de la classification périodique.

Nous allons comparer dans le tableau suivant les formules, l'état physique à 20 °C, la température d'ébullition et l'état de la solution aqueuse des chlorures  $\text{MCl}_n$ , M appartenant aux 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> périodes.

		Chlorure	État physique	Température d'ébullition	Propriété de la solution aqueuse
Éléments de la 2 <sup>e</sup> période	Li	$\text{LiCl}$	solide	1 350 °C	contient $\text{Li}^+$ et $\text{Cl}^-$
	Be	$\text{BeCl}_2$	solide	487 °C	contient $\text{Be}^{2+}$ et $\text{Cl}^-$
	B	$\text{BCl}_3$	gaz	12 °C	$\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$
	C	$\text{CCl}_4$	liquide	77 °C	$\text{CCl}_4$ non miscible à l'eau
	N	$\text{NCl}_3$	liquide	71 °C	Hydrolyse
	O	$\text{OCl}_2$	gaz	2 °C	Hydrolyse
	F	$\text{FCl}$	gaz	- 101 °C	Hydrolyse
Éléments de la 3 <sup>e</sup> période	Na	$\text{NaCl}$	solide	1 465 °C	contient $\text{Na}^+$ et $\text{Cl}^-$
	Mg	$\text{MgCl}_2$	solide	1 418 °C	contient $\text{Mg}^{2+}$ et $\text{Cl}^-$
	Al	$\text{AlCl}_3$	solide	423 °C	contient $\text{Al}^{3+}$ et $\text{Cl}^-$
	Si	$\text{SiCl}_4$	liquide	57 °C	Hydrolyse
	P	$\text{PCl}_3$	liquide	74 °C	$\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{P}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$
	S	$\text{SCl}_2$	liquide	59 °C	Hydrolyse
	Cl	$\text{Cl}_2$	gaz	- 35 °C	Faiblement soluble

Les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux sont ioniques : les cristaux contiennent les ions  $\text{M}^+$  ou  $\text{M}^{2+}$  et les ions  $\text{Cl}^-$ .

Le **chlorure d'aluminium**<sup>1</sup> donne des ions en solution aqueuse. Les chlorures des autres éléments ne fournissent pas les ions des éléments lorsqu'ils passent en solution aqueuse : ceci constitue aussi une différence de comportement entre métaux (Li, Na, Be, Mg, Al) et non-métaux (B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl).

<sup>1</sup> Le diiode oxyde aussi l'aluminium selon la réaction :  
 $2\text{Al} + 3\text{I}_2 \rightarrow 2\text{AlI}_3$ .

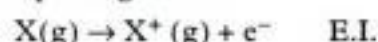
# L'essentiel

## ✓ Caractéristiques de la classification périodique

- Cette classification se présente sous la forme d'un tableau à 18 colonnes ou **groupes** et à 7 lignes ou **périodes**. Les éléments sont classés de gauche à droite par **numéro atomique croissant**. Elle possède une structure en bloc :
  - les deux colonnes 1 et 2 forment le **bloc s** : alcalins et alcalino-terreux ;
  - les dix colonnes de 3 à 12 forment le **bloc d** : métaux et transition ;
  - les six colonnes de 13 à 18 forment le **bloc p**. On retiendra : colonne 16 les chalcogènes, colonne 17 les halogènes et colonne 18 les gaz rares ;
  - le **bloc f** : lanthanides et actinides.
- Les **métaux** appartiennent aux blocs *s* et *d* et une partie du bloc *p*, la ligne de démarcation entre les métaux et non-métaux représentant une descente en escalier à partir de l'aluminium.

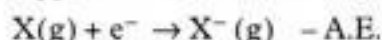
## ✓ Énergie d'ionisation, affinité électronique et électronégativité

- L'**énergie d'ionisation** correspond à l'énergie à fournir pour arracher un électron à un atome en phase gazeuse :



Elle traduit l'aptitude d'un atome à pouvoir perdre un électron. Elle croît avec *Z* dans une période et décroît avec *Z* dans un groupe.

- L'**affinité électronique** correspond à l'opposé de l'énergie mise en jeu pour apporter un électron supplémentaire à un atome en phase gazeuse :



Elle traduit l'aptitude d'un atome à pouvoir capter un électron. Elle augmente avec *Z* dans une période et reste à peu près constante dans un groupe.

- L'**électronégativité** correspond pour un atome lié à sa tendance à attirer vers les électrons des autres atomes avec lesquels il est engagé dans des liaisons de covalence.

Selon l'échelle de Mulliken  $\chi^M$  est égale à la demi-somme de l'affinité électronique et de l'énergie de liaison de l'atome. Son unité est l'électronvolt (eV).

L'électronégativité croît avec *Z* dans une période et décroît avec *Z* dans un groupe.



# Partie 2

## *Cinétique des systèmes chimiques*

### Plan de la partie 2

<b>Chapitre 2 :</b> Cinétique des systèmes chimiques .....	23
<b>Chapitre 3 :</b> Mécanismes réactionnels en cinétique homogène .....	57



# Cinétique des systèmes chimiques

## Introduction

L'influence du facteur temps sur l'évolution d'une transformation chimique a déjà été abordée en classe de terminale S. Nous allons, dans ce chapitre, préciser la notion de système chimique, de grandeurs intensives et extensives, d'avancement de la réaction. La vitesse de la réaction sera développée au point de vue mathématique en faisant apparaître l'ordre partiel par rapport à un réactif, puis l'ordre global. L'influence des facteurs cinétiques, concentration et température, sera ensuite précisée.

### Plan du chapitre 2

<b>A. Notion de système</b> .....	24
<b>B. La réaction chimique</b> .....	26
1. Définition .....	26
2. Avancement d'une réaction $\xi$ .....	26
3. Taux d'avancement et rendement .....	27
<b>C. Définition de la vitesse d'une réaction chimique</b> .....	27
1. Vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit .....	27
2. Expression de la vitesse de réaction .....	29
<b>D. Facteurs influençant la vitesse d'une réaction</b> .....	30
1. Influence des concentrations : ordre d'une réaction .....	30
2. Les différents ordres .....	30
3. Influence de la température. Énergie d'activation .....	31
<b>E. Intégration des lois de vitesse (cas simples)</b> .....	34
1. Lois de vitesse pour des réactions n'impliquant qu'un réactif .....	34
2. Lois de vitesse impliquant deux espèces .....	35
<b>F. Détermination de l'ordre global et des ordres partiels pour une réaction simple</b> .....	36
1. Étude du temps de demi-réaction .....	36
2. Méthode différentielle .....	36
3. Méthode intégrale .....	37
4. Dégénérescence de l'ordre : méthode d'isolement .....	37
5. Utilisation des vitesses initiales .....	38
<b>Méthodes</b>	
L'essentiel ; mise en œuvre .....	39
<b>Énoncés des exercices</b> .....	43
<b>Solutions des exercices</b> .....	47

# A. Notion de système

## A.1. Définition

### Définition 1

Un **système** est un objet ou un ensemble d'objets dont on réalise l'étude. Tout ce qui ne fait pas partie du système choisi constitue le milieu extérieur ou environnement.

Cette définition est assez formelle, mais elle est largement suffisante au niveau macroscopique.

## A.2. Différents types de systèmes

Selon la nature de la frontière entre le système et l'environnement, on distingue un certain nombre de systèmes.

- **Système fermé** : il n'échange pas de matière avec l'extérieur.
- **Système isolé** : son enveloppe est telle qu'elle empêche tout transfert thermique, de travail et de matière avec l'extérieur.
- **Système ouvert** : il échange de la matière, permet des transferts de travail et de chaleur avec l'environnement.
- **Système adiabatique** : son enveloppe empêche tout transfert thermique avec l'extérieur.
- **Système en réaction chimique** : il se produit à l'intérieur du système une transformation chimique qui modifie les quantités de matière d'espèces du système en les transformant en d'autres espèces ; ce système peut être ouvert, fermé, isolé ou adiabatique.

Les quantités de chaleur et de travail éventuellement transférées entre le système et le milieu extérieur sont notées :

- positivement lorsqu'elles sont effectuées dans le sens milieu extérieur vers le système ;
- négativement dans le sens système-milieu extérieur.

## A.3. État d'un système

La description macroscopique de l'état d'un système est rendue possible par la détermination d'un certain nombre de grandeurs physiques : la température  $T$ , la pression  $p$ , les quantités de matière  $n(B)$  des différentes espèces  $B$ , le volume  $V$ , la masse  $m$ , etc.

Toutes ces grandeurs sont des **variables d'état**.

Certaines de ces variables d'état ne sont pas indépendantes les unes des autres mais peuvent être reliées par une ou plusieurs **équations d'état**.

Rappelons l'équation des gaz parfaits<sup>2</sup> :  $pV = nRT$ ,

Avec : –  $p$  : pression à l'intérieur du système en pascal (Pa) ;

–  $V$  : volume du système en mètre cube ( $m^3$ ) ;

–  $n$  : quantité de matière gazeuse du système en mole (mol) ;

–  $T$  : température thermodynamique en kelvin (K) ;

–  $R$  : constante des gaz parfaits

$$R = 8,314\,41 \pm 0,000\,26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1. Envisageons un récipient fermé contenant de l'eau liquide et de la vapeur d'eau.



Nous pouvons choisir comme système :

- l'eau liquide ;
- l'eau vapeur ;
- l'ensemble {liquide + vapeur}.

L'un de ces choix sera plus intéressant pour traiter un problème donné, mais les trois sont possibles.

Le récipient a été considéré comme le milieu extérieur ; il n'y a pas de raison qu'il ne fasse pas partie du système, ce qui est le cas en calorimétrie.

2. Dans tous les exercices de chimie que nous traiterons, **les gaz sont supposés parfaits**. En physique, on emploie d'autres équations d'état comme celle de Van der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

pour une mole de gaz réel ;

$\frac{a}{V^2}$  : pression interne ;

$b$  : volume propre des molécules de gaz.



## A.4. Grandeurs extensive, intensive et molaire

### A.4.1 – Grandeur extensive

Envisageons un système divisé en deux ou plusieurs parties ; pour définir une **grandeur extensive**, il est nécessaire de sommer les valeurs de cette grandeur sur toutes les parties du système.

*Exemples :*

- la **masse**  $m = \sum_i m_i$ ,  $m_i$  : masse d'une partie du système ;
- le **volume**  $V = \sum_i V_i$  ;
- la **quantité de matière**  $n = \sum_i n_i$  ;
- l'**intensité**  $I$  d'un courant ;
- toutes les **grandeurs thermodynamiques d'état** que nous verrons : l'énergie interne  $U$ , l'enthalpie  $H$  ou l'entropie  $S$ .

### A.4.2 – Grandeur intensive

Pour ce même système divisé en deux ou plusieurs parties, une **grandeur intensive** ne dépend pas, pour être définie, de la quantité de matière contenue dans une partie du système.

*Exemples :*

- la **température**  $T$  ;
- la **pression**  $p$  ;
- les **pressions partielles**  $p_i = x_i p$  ;
- les **fractions molaires**  $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$  ;
- la **masse volumique**  $\rho$  ;
- le **potentiel d'électrode**  $E$  ;
- l'**indice de réfraction**  $n$  ;
- la **densité de courant**  $j$ .

### A.4.3 – Grandeur molaire

#### Définition 2

En divisant une grandeur extensive, masse  $m$  ou volume  $V$ , par la quantité de matière totale du système, on obtient une **grandeur molaire** :

$$\text{masse molaire } M = \frac{m}{\sum n_i} ; \text{ volume molaire } V_m = \frac{V}{\sum n_i}.$$

Les unités sont  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $M$  et  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $V_m$ .

## A.5. Phases

#### Définition 3

Si les propriétés intensives d'un système sont les mêmes en tout point, c'est-à-dire si le système a partout la même masse volumique, les mêmes pression et température, alors ce système est **homogène**, il constitue une **phase**<sup>1</sup>.

Lorsqu'un système comporte **plusieurs phases**, il est **hétérogène**.

<sup>1</sup> La définition exacte d'une phase dépend du mode d'observation utilisé. Un bloc de métal poli peut avoir à l'œil nu un aspect homogène et présenter de nombreux domaines (discontinuités, grains de joints) si on l'observe au microscope.

### Conséquences :

- Les gaz ne forment qu'une seule phase gazeuse.
- Il y a autant de phases liquides que de liquides non miscibles.
- En général, les solides, à moins de former des solutions solides, ne sont pas miscibles ; il y a donc autant de phases solides que de solides.

## B. La réaction chimique

### B.1. Définition

Il s'agit d'une transformation au cours de laquelle un certain nombre de constituants initiaux, les **réactifs**, donnent dans l'état final des **produits** :



On traduit une réaction chimique se produisant lors d'une transformation chimique par une équation bilan :

$$\sum_B \nu_B B = 0,$$

où  $\nu_B$  est le **nombre stœchiométrique**<sup>1</sup> de l'espèce B.

*Exemple :*



Lors de l'écriture de l'équation bilan, on doit s'assurer de la conservation de la charge et des atomes : c'est le problème de l'**équilibrage** d'une équation bilan.

*Exemple :*



Il est souhaitable de préciser l'**état physique**<sup>2</sup> des espèces mises en jeu : solide (s), liquide (l), gaz (g), solution aqueuse (aq), solide cristallisé (cr), monomère (mon), polymère (pol).

### B.2. Avancement d'une réaction $\xi$

#### Définition 4

Soit une espèce B participant à une réaction chimique. Soit  $\nu_B$  le nombre stœchiométrique qui lui est associé,  $n_B(\xi)$  la quantité de matière de B pour l'avancement  $\xi$  et  $n_B(\xi = 0)$  la quantité de matière de B pour l'avancement  $\xi = 0$ . L'**avancement  $\xi$  de la réaction** est tel que :

$$n_B(\xi) = n_B(\xi = 0) + \nu_B \xi \quad \left| \begin{array}{l} n_B(\xi), n_B(\xi = 0) \text{ en mole (mol)} \\ \nu_B \text{ sans unité} \\ \xi \text{ en mole (mol)} \end{array} \right.$$

Soit sous forme différentielle<sup>3</sup> :

$$dn_B(\xi) = \nu_B d\xi.$$

Ainsi défini,  $\xi$  est indépendant de la substance B choisie.

En revanche, la valeur de  $\xi$  dépend de l'équation bilan choisie pour traduire la réaction chimique<sup>4</sup> :

**$\xi$  est une grandeur extensive.**

1. Nombre stœchiométrique algébrique  $\nu_B$  :

- $\nu_B > 0$  : B est un produit de la réaction ;
- $\nu_B < 0$  : B est un réactif.

2. À la place d'état physique, on peut parler de l'état d'agrégation.

3.  $n_B(0)$  est une constante.

4. Lorsque dans un système en réaction, plusieurs réactions chimiques indépendantes se produisent, chacune d'elles est caractérisée par un avancement propre.



## B.3. Taux d'avancement et rendement

### B.3.1 – Taux d'avancement $\tau$

Il est calculé par rapport au réactif limitant.

#### Définition 5

Par définition, le **taux d'avancement**  $\tau$  est égal au rapport de la quantité du réactif limitant ayant réagi à sa quantité initiale :

$$\tau = \frac{n_B(\xi)}{n_B(0)}.$$

### B.3.2 – Rendement $r$ de la réaction

On l'exprime en général par rapport à un produit.

$$r = \frac{\text{quantité de produit obtenue à l'équilibre quand la réaction s'arrête}}{\text{quantité de produit théorique obtenue par disparition du réactif limitant}}$$

## C. Définition de la vitesse d'une réaction chimique

Nous limitons notre étude à un système en réaction chimique contenu dans un **réacteur fermé de composition uniforme**, cela signifie que la vitesse de la réaction est la même en tous points du réacteur à un instant donné, et que le système n'échange pas de matière avec le milieu extérieur.

Bien que cette donnée limite le champ de l'étude, nous pouvons considérer qu'une réaction chimique se produisant en phase liquide sans donner de produits gazeux entre dans le cadre du problème.

### C.1. Vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit

Considérons un système fermé dans lequel se produit une réaction chimique à volume constant.

Cette réaction est caractérisée par l'équation bilan :



$\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu'_1$  et  $\nu'_2$  sont les nombres stœchiométriques :

- $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont négatifs et associés aux réactifs  $R_1$  et  $R_2$  ;
- $\nu'_1$  et  $\nu'_2$  sont positifs et associés aux produits  $P_1$  et  $P_2$  .

On sait déterminer expérimentalement les grandeurs  $-\frac{d[R_1]}{dt}$  et  $\frac{d[P_1]}{dt}$  qui donnent les variations des concentrations des espèces  $R_1$  et  $P_1$  en fonction du temps.

### Définition 6

La grandeur  $-\frac{d[R_1]}{dt}$ , qui est positive, représente la **vitesse  $v_{R_1}$  de disparition** du réactif  $R_1$ .

La grandeur  $\frac{d[P_1]}{dt}$ , qui est positive, représente la **vitesse  $v_{P_1}$  de formation** du produit  $P_1$ .

La vitesse de disparition du réactif  $R_1$  et de formation du produit  $P_1$  sont liées par la relation :

$$-\frac{\frac{d[R_1]}{dt}}{\frac{d[P_1]}{dt}} = \frac{|v_1|}{v_1'} \quad \text{soit} \quad \frac{v_{R_1}}{|v_1|} = \frac{v_{P_1}}{v_1'}$$

La détermination expérimentale de la vitesse de disparition du réactif  $R_1$  est obtenue en traçant la tangente à la courbe  $[R_1(t)] = f(t)$ , à l'instant  $t_1$  (fig. 1).

La vitesse de formation du produit  $P_1$  à l'instant  $t_2$  est obtenue en traçant la tangente à la courbe  $[P_1(t)] = g(t)$  (fig. 2).

On peut ainsi définir et mesurer les vitesses de disparition et de formation  $-\frac{d[R_1]}{dt}$  et  $\frac{d[P_1]}{dt}$  d'une espèce indépendamment de toute équation bilan.

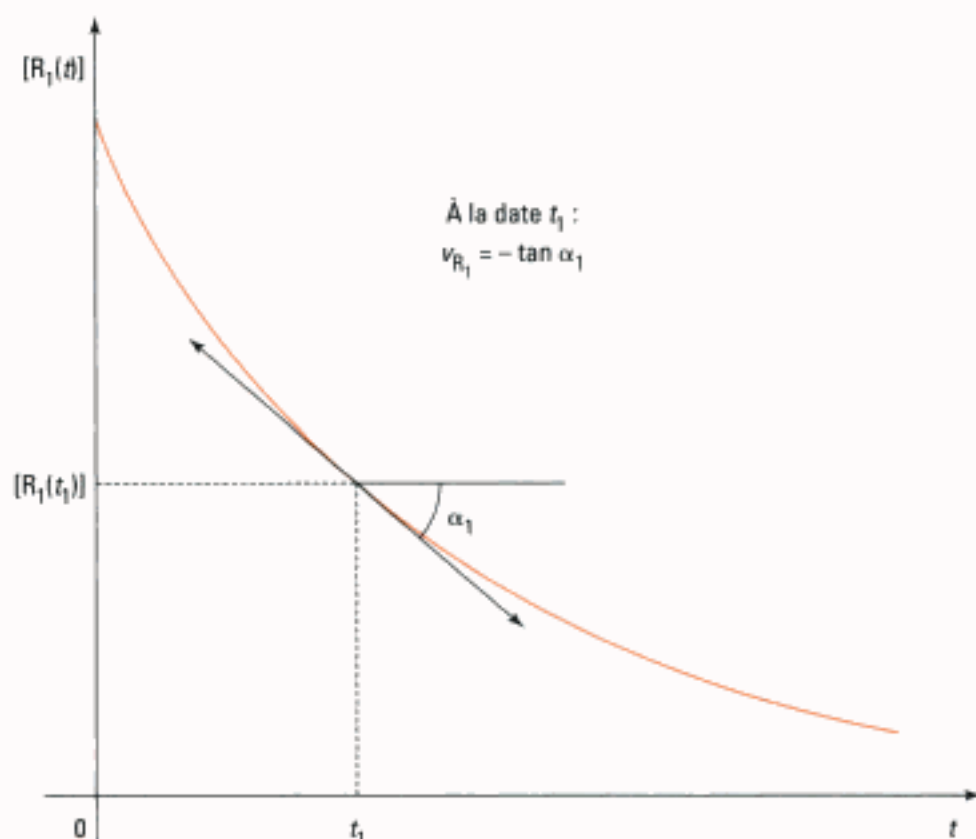


Fig. 1 – Détermination expérimentale de  $v_{R_1}$ .

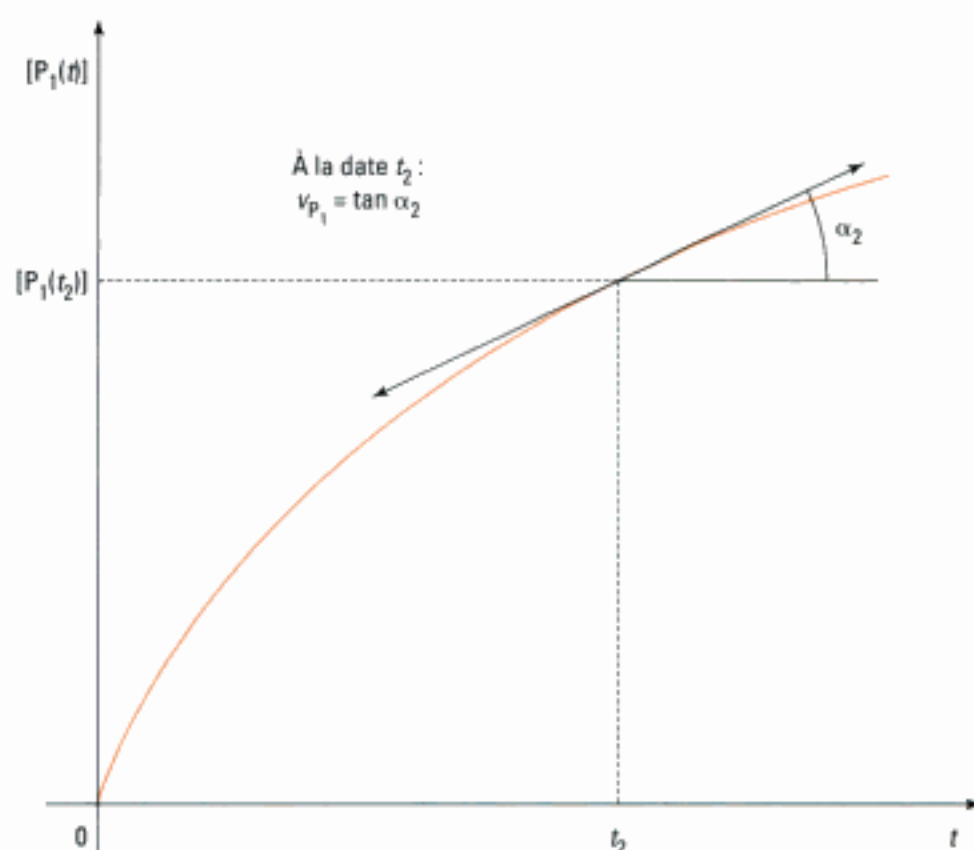
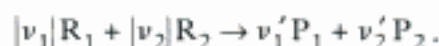


Fig. 2 – Détermination expérimentale de  $v_{P_1}$ .

## C.2. Expression de la vitesse de réaction

On définit la vitesse  $v$  d'une réaction à partir de son avancement  $\xi$ , exprimé en mole.

Pour l'équation bilan :



$$d\xi = -\frac{1}{|v_1|} dn_{R_1} = -\frac{1}{|v_2|} dn_{R_2} = \frac{1}{v_1'} dn_{P_1} = \frac{1}{v_2'} dn_{P_2}.$$

Donc 
$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{|v_1|} \frac{dn_{R_1}}{dt} = -\frac{1}{|v_2|} \frac{dn_{R_2}}{dt} = \frac{1}{v_1'} \frac{dn_{P_1}}{dt} = \frac{1}{v_2'} \frac{dn_{P_2}}{dt}.$$

### Définition 7

Par définition, la **vitesse de réaction**  $v$  se produisant dans un système de volume  $V$  constant s'écrit :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \left\{ \begin{array}{l} v \text{ vitesse de réaction (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \\ V \text{ volume (L)} \\ \xi \text{ avancement (mol)} \end{array} \right.$$

$$\text{soit : } v = -\frac{1}{|v_1|} \frac{d[R_1]}{dt} = -\frac{1}{|v_2|} \frac{d[R_2]}{dt} = +\frac{1}{v_1'} \frac{d[P_1]}{dt} = +\frac{1}{v_2'} \frac{d[P_2]}{dt}.$$

Quelle que soit l'espèce envisagée, réactif ou produit, la vitesse d'une réaction est une grandeur positive.

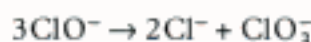
### Exemples :

- Synthèse de l'ammoniac en réacteur fermé :



$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} ; \quad v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} ; \quad v = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}.$$

- Dismutation des ions hypochlorite en solution aqueuse :



$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} ; \quad v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} ; \quad v = \frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt}.$$

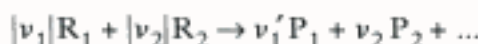
## D. Facteurs influençant la vitesse d'une réaction

La vitesse d'une réaction dépend essentiellement de trois facteurs :

- les concentrations des réactifs, et éventuellement de certains produits (cas des réactions auto-catalysées) ;
- la température  $T$  ;
- l'utilisation des catalyseurs en catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.

### D.1. Influence des concentrations : ordre d'une réaction

Soit l'équation bilan :



#### Propriété 1

On montre expérimentalement que dans un certain domaine de température ou de pression, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$v = k[\text{R}_1]^{\alpha_1}[\text{R}_2]^{\alpha_2}.$$

- $k$  est la **constante de vitesse**, ne dépendant que de la température.
- Les nombres  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  représentent les **ordres partiels** de la réaction par rapport aux réactifs  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ .
- $n = \sum_i \alpha_i$  est l'**ordre global** de la réaction.

1. L'essentiel des études expérimentales en cinétique chimique consiste à déterminer les ordres partiels dans l'expression de la vitesse. Puis, une fois ces déterminations effectuées, on cherche à remonter le mécanisme intime de la réaction, ce qui sera l'objet du prochain chapitre.

2.  $v = \prod_i [\text{R}_i]^{\alpha_i}$

dans cette expression  $v$  désigne la vitesse de la réaction à un instant  $t$  où les différents réactifs  $\text{R}_i$  sont à la concentration  $[\text{R}_i]$ .

$\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont déterminés expérimentalement<sup>1</sup> ; ils n'ont *a priori* aucune raison d'être égaux aux valeurs absolues des nombres stœchiométriques  $|\nu_1|$  et  $|\nu_2|$  relatifs aux réactifs  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , ni d'être des entiers naturels.

### D.2. Les différents ordres

Une réaction chimique a un ordre  $n$  quand il est possible de mettre sa vitesse sous la forme d'un monôme des concentrations<sup>2</sup>.

### D.2.1 – Réactions avec un ordre

\*  $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  en phase gazeuse :

Expérimentalement :  $v = - \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ .

Ordre global :  $n = 3$ .

Ordres partiels : 2 par rapport au monoxyde d'azote et 1 par rapport au dihydrogène.

\*  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  en phase gazeuse ou en solution :

Expérimentalement :  $v = + 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ .

Ordre global :  $n = 1$ .

Ordre partiel : 1 par rapport au pentaoxyde de diazote.

\*  $\text{ClO}^- + \text{I}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{IO}^-$  en solution aqueuse alcaline :

Expérimentalement :  $v = k[\text{ClO}^-][\text{I}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$ .

Ordre global :  $n = 3$ .

Ordres partiels : 1 par rapport à l'ion hypochlorite, 1 par rapport à l'ion iodure et 1 par rapport à l'ion oxonium.

### D.2.2 – Réaction sans ordre

On ne peut pas mettre la vitesse sous la forme d'un monôme des concentrations.

Pour  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$  en phase gazeuse vers 400 °C :

Expérimentalement :  $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$ .

On pourra uniquement poser un ordre initial. Cet ordre initial correspond à l'ordre global de la réaction à  $t = 0$ , ici :  $v_0 = k[\text{H}_2]_0[\text{Br}_2]_0^{1/2}$ .

L'ordre initial de cette réaction est donc égal à  $\frac{3}{2}$ .

Il existe beaucoup de réactions sans ordre !

Nous constatons sur ces exemples que l'ordre d'une réaction ne peut être prévu par la lecture de l'équation bilan.

## D.3. Influence de la température.

### Énergie d'activation

#### D.3.1 – Expression de la constante de vitesse $k$

Pour passer de l'état de réactifs à l'état de produits, les molécules initiales doivent franchir une barrière d'énergie (fig. 3). Celle-ci correspond à la formation d'une espèce intermédiaire, un **complexe activé** dans lequel les nouvelles liaisons sont en train de se créer alors que les liaisons initiales s'estompent.

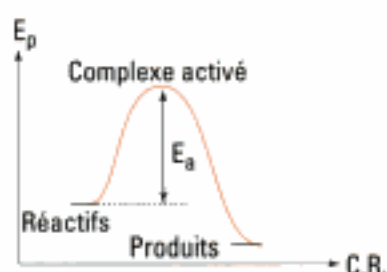
La coordonnée de réaction (C. R.) est une grandeur qui traduit la progression de la réaction entre l'état initial et l'état final, il peut s'agir d'une distance inter-atomique, d'un angle ou de tout autre paramètre géométrique.

Pour l'équation bilan :



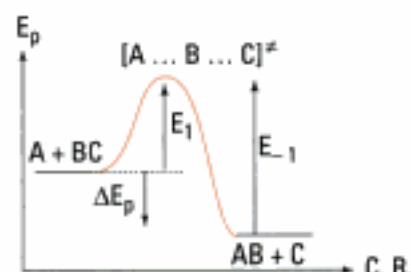


traduisant ce qui se passe réellement entre une molécule A et une molécule BC qui, en passant par l'état de complexe activé  $[A \dots B \dots C]^{\ddagger}$ , fournit les molécules AB et C, on peut tracer le diagramme énergétique suivant (fig. 4).

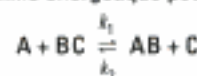


**Fig. 3** – Énergie potentielle au niveau moléculaire en fonction de la coordonnée de réaction (C.R.).

1. L'énergie d'activation représente la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour que la transformation chimique puisse se dérouler. Elle s'exprime en  $J \cdot mol^{-1}$ .



**Fig. 4** – Diagramme énergétique pour la réaction :



$E_1$  : énergie d'activation<sup>1</sup> de la réaction directe.

$E_{-1}$  : énergie d'activation de la réaction inverse.

#### Définition 8

La valeur de la constante de vitesse  $k$  dépend de l'énergie d'activation  $E_a$ , de la température  $T$  et de la géométrie du système.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_a \text{ énergie d'activation (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ R \text{ constante des gaz parfaits (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ T \text{ température (K)} \end{array} \right.$$

$A$  est le facteur pré-exponentiel, il a la même unité que  $k$ .

$\frac{E_a}{RT}$  est sans dimension et  $R = 8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ .

L'énergie d'activation  $E_a$  est une caractéristique de la réaction. Plus cette énergie est élevée et plus  $k$  est faible. Comme  $E_a \geq 0$ ,  $k$  augmente avec la température.

#### Application : variation de $k$ avec $E_a$

Pour une réaction bimoléculaire ( $n = 2$ ),  $A = 10^{11} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ , on peut déterminer la valeur de la constante de vitesse pour différentes valeurs de  $E_a$  à  $T = 298 K$ .

$E_a$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	10	20	40	60	80	100
$k$ (L · mol <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )	$1,8 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^7$	9 700	3	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-7}$

Il faut noter les très grandes variations de  $k$  avec  $E_a$ .

### D.3.2 – Influence de la température sur $k$ : détermination de l'énergie d'activation $E_a$

À partir de l'expression de  $k$ , on a :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

En différentiant cette relation, on obtient la relation d'Arrhénius.

$$\text{La relation d'Arrhénius s'écrit : } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

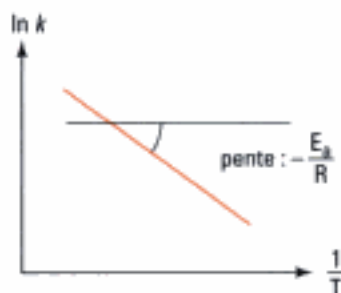


Fig. 5 – Détermination graphique de  $E_a$ .

Dans le cas général,  $E_a$  dépend de  $T$ , mais dans un domaine de température pas trop étendu, on peut considérer que  $E_a$  est une constante.

Donc en portant sur un graphe  $\ln k$  en ordonnée et  $\frac{1}{T}$  en abscisse, on obtient une droite de pente  $-\frac{E_a}{R}$  (fig. 5).

La forme intégrée de la relation d'Arrhénius s'écrit :

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

### Application 1 Constante de vitesse et thermostatisation.

L'étude cinétique d'une réaction a fourni les valeurs suivantes :

$\theta/^\circ\text{C}$	0	18	27	37
$k/\text{s}^{-1}$	1,97	14,6	30,0	80,0

- Déterminer graphiquement l'énergie d'activation de cette réaction.
- Quel écart de température peut-on tolérer si l'on veut qu'il n'affecte pas la constante de vitesse de plus de 1 % à 25 °C ?

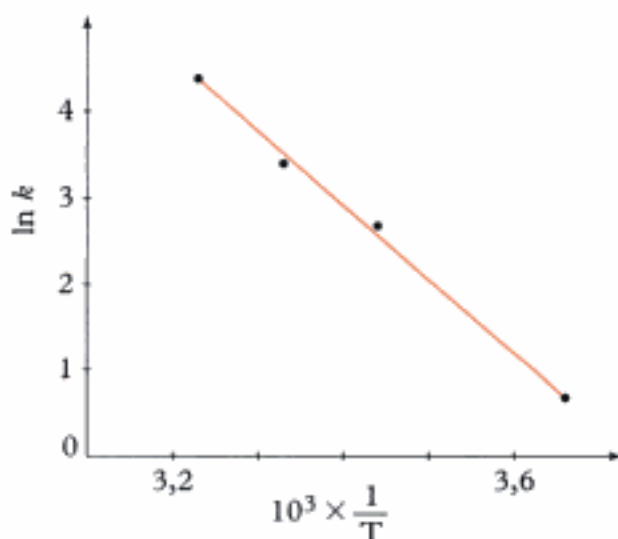
#### Solution

- Pour déterminer l'énergie d'activation d'une réaction connaissant  $k$  en fonction de la température on utilise la relation d'Arrhénius :  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$  ou  $\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{constante}$ .

$T/\text{K}$	273	291	300	310
$10^3 \times \frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$	3,66	3,44	3,33	3,23
$\ln k$	0,68	2,68	3,40	4,38

La pente de la droite obtenue est égale à  $-\frac{E_a}{R} = -8\,400$ , on en déduit

$$E_a = 70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



- À partir de la relation d'Arrhénius :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \text{ on obtient } d \ln k = \frac{dk}{k} = \frac{E_a}{RT^2} dT.$$

$$\text{En passant à des variations finies : } \frac{\Delta k}{k} = \frac{E_a}{R} \frac{\Delta T}{T^2}.$$

$$\text{Application numérique : } \frac{\Delta k}{k} = \frac{1}{100}.$$

$$\Delta T = \frac{1}{100} \times \frac{8\,314}{70 \cdot 10^3} \times (25 + 273)^2 = 0,1 \text{ K} \quad \text{soit} \quad 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Les mesures de cinétique chimique nécessitent une bonne thermostatisation du milieu réactionnel.

## E. Intégration des lois de vitesse (cas simples)

### Définition 9

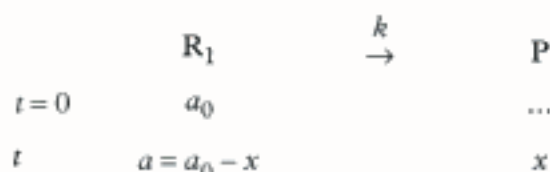
On appelle **loi de vitesse** l'équation différentielle liant la concentration des espèces et la vitesse de réaction :

$$v = - \frac{1}{[V_1]} \frac{d[R_1]}{dt} = k[R_1]^{\alpha_1}[R_2]^{\alpha_2}$$

L'unité de  $k$  dépend des valeurs de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ .

### E.1. Lois de vitesse pour des réactions n'impliquant qu'un réactif

Bilan matière lors de la transformation :



Soit  $a$  et  $a_0$  les concentrations du réactif  $R_1$  à l'instant  $t$  et à l'instant initial.

L'avancement volumique de la réaction est noté  $x$ . Il est égal à  $\frac{\xi}{V}$ ,  $V$  étant le volume du milieu réactionnel.

La loi de vitesse s'écrit :

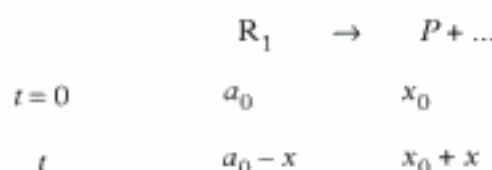
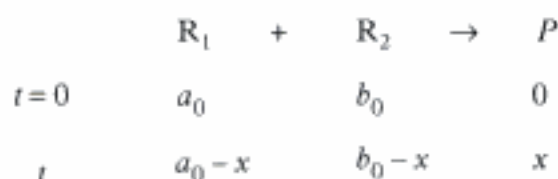
$$v = - \frac{d[R_1]}{dt} = k[R_1]^n, \quad \text{ou :} \quad v = \frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^n$$

Nous proposons dans le tableau, suivant la valeur de  $n$ , la forme différentielle, la forme intégrée, l'unité de la constante de vitesse et la valeur du **temps de demi-réaction**  $t_{1/2}$ , temps au bout duquel  $a_{t_{1/2}} = \frac{a_0}{2}$ .

Ordre $n$	Forme différentielle	Forme intégrée	Unité de $k$	$t_{1/2}$	Expression de $[R_1(t)]$
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$x = kt$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\frac{a_0}{2k}$	$[R_1(t)] = [R_1]_0 - kt$
$\frac{1}{2}$	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^{1/2}$	$a_0^{1/2} - (a_0 - x)^{1/2} = \frac{kt}{2}$	$\text{mol}^{1/2} \cdot \text{L}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$	$\frac{2 - \sqrt{2}}{k} a_0^{1/2}$	$[R_1]_0^{\frac{1}{2}} - [R_1(t)]^{\frac{1}{2}} = \frac{kt}{2}$
1	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)$	$\ln \frac{a_0}{a_0 - x} = kt$	$\text{s}^{-1}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\ln \frac{[R_1]_0}{[R_1(t)]} = kt$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^2$	$\frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{a_0} = kt$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\frac{1}{ka_0}$	$\frac{1}{[R_1(t)]} - \frac{1}{[R_1]_0} = kt$

## E.2. Lois de vitesse impliquant deux espèces

Bilans matière pour les transformations envisagées:



1. Dans le cas de l'autocatalyse par un produit la concentration  $P$  rentre exceptionnellement dans la loi de vitesse.

Nous supposons que l'ordre partiel par rapport à chaque espèce est égal à 1.

Équation de la réaction	$R_1 + R_2 \rightarrow P$	$R_1 \rightarrow P + \dots$ autocatalyse <sup>1</sup> : $[P]_0 = x_0$
Loi de vitesse	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)(b_0 - x)$	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)(x_0 + x)$
Équation intégrée	$\frac{1}{b_0 - a_0} \ln \frac{a_0(b_0 - x)}{b_0(a_0 - x)} = kt$	$\frac{1}{a_0 + x_0} \ln \frac{a_0(x_0 + x)}{x_0(a_0 - x)} = kt$

### Application 2 Saponification d'un ester

On dissout dans 1 L d'eau à 300 K,  $2 \cdot 10^{-2}$  mole de soude et  $10^{-2}$  mole d'un ester. Au bout de 2 h, les  $\frac{3}{4}$  de l'ester sont saponifiés. On suppose la réaction d'ordre 1 par rapport à l'ester et d'ordre 1 par rapport à  $OH^-$ . Calculer  $k$ .

#### Solution

Équation bilan et bilan matière :



Équation cinétique :

$$v = -\frac{d[OH^-]}{dt} = k[RCOOR'][OH^-] \quad \text{soit} \quad \frac{dx}{dt} = k(0,01 - x)(0,02 - x).$$

$$\text{On obtient par intégration : } \frac{1}{0,01} \ln \frac{0,02 - x}{2(0,01 - x)} = kt.$$

Application numérique :

Avec  $t = 2 \text{ h}$  et  $x = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;

$$k = 45,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

**Remarque** : ne jamais oublier de préciser l'unité associée à la constante de vitesse.



## F. Détermination de l'ordre global et des ordres partiels pour une réaction simple

L'ordre d'une réaction étant une grandeur essentiellement expérimentale, sa détermination est basée sur l'étude de résultats :

- concentrations de réactifs ou de produits au cours du temps ;
- évolution du temps de demi-réaction ;
- mesures de vitesses initiales.

### F.1. Étude du temps de demi-réaction

Cette méthode ne peut être appliquée qu'aux réactions ne comportant qu'un **seul réactif** ou un réactif accompagné de réactifs en excès (le **réactif** est alors **limitant**).

#### Propriété 2

Dans le cas général d'une réaction d'ordre  $n$  pour un réactif limitant de concentration initiale  $a_0$  ( $n \neq 1$ ), le temps de demi-réaction est égal à :

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka_0^{n-1}}, \text{ soit } t_{1/2} = \frac{C}{a_0^{n-1}} \text{ avec } C = \text{cte.}$$

#### 1. À retenir :

$n$	$t_{1/2}$ est :
0	proportionnel à $a_0$
1	indépendant de $a_0$
2	inversement proportionnel à $a_0$

Dans le cas de réactions simples ne comportant qu'un seul réactif de concentration initiale  $a_0$ , la variation<sup>1</sup> de  $t_{1/2}$  avec  $a_0$  permet de conclure sur l'ordre de la réaction.

Pour deux séries d'expériences réalisées avec deux concentrations initiales  $a_1$  et  $a_2$ , on obtient deux temps de demi-réaction  $t_1$  et  $t_2$  tels que :

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} \text{ soit } n = 1 + \frac{\log(t_1/t_2)}{\log(a_2/a_1)}.$$

### F.2. Méthode différentielle

Elle est fondée sur le fait que la vitesse d'une réaction d'ordre  $\alpha_1$  par rapport au réactif  $R_1$  est proportionnelle à  $[R_1]^{\alpha_1}$ .

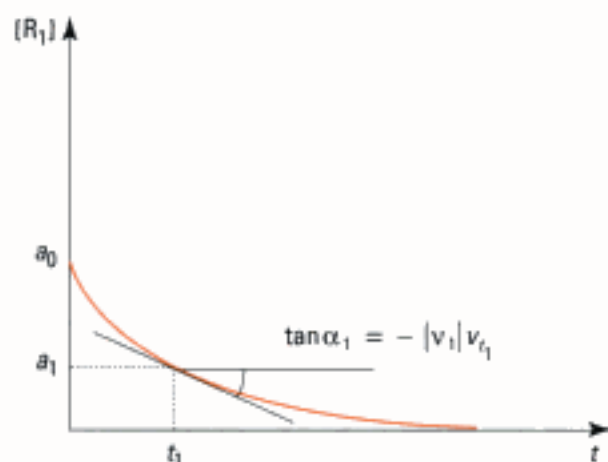


Fig. 6 –  $[R_1] = f(t)$

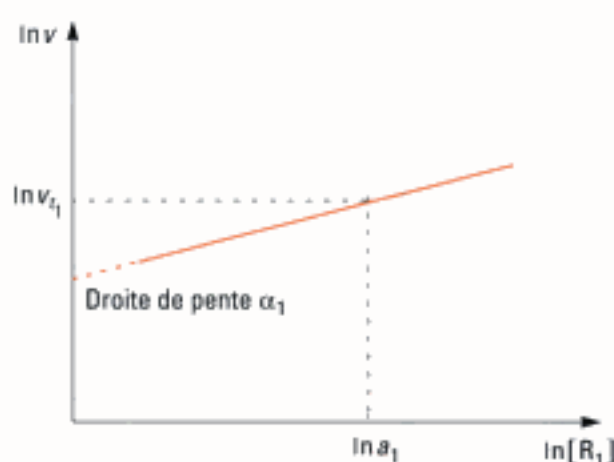


Fig. 7 –  $\ln v = g(\ln [R_1])$

**Principe de la méthode différentielle :**

La connaissance de la variation de  $[R_1]$  en fonction du temps (fig. 6) permet de mesurer la vitesse de disparition  $v$  du réactif  $R_1$ .

Or, 
$$v = k [R_1]^{\alpha_1},$$

soit 
$$\ln v = \alpha_1 \ln [R_1] + C.$$

La droite  $\ln v$  en fonction de  $\ln [R_1]$  (fig. 7) a une pente égale à  $\alpha_1$ .

La méthode différentielle permet de **trouver l'ordre** d'une réaction lorsque celui-ci est **inconnu**.

### F.3. Méthode intégrale

Cette méthode est utilisable pour une réaction chimique réalisée en réacteur fermé :

- avec un seul réactif dont la concentration varie de manière significative,
- avec deux réactifs dont les concentrations initiales sont en relation simple (par exemple : proportionnelles aux nombres stœchiométriques).

**Propriété 3**
**Principe de la méthode intégrale :**

On postule un ordre (en général simple) pour la vitesse de réaction, puis on intègre la loi de vitesse et on porte la fonction  $R_1$  obtenue en fonction du temps :

Ordre postulé	On porte en fonction du temps
0	$[R_1]$
$\frac{1}{2}$	$\sqrt{[R_1]}$
1	$\ln[R_1]$
2	$\frac{1}{[R_1]}$
3	$\frac{1}{[R_1]^2}$

L'alignement des points obtenus confirme l'hypothèse faite au sujet de l'ordre.

La méthode intégrale permet de **vérifier un ordre**.

### F.4. Dégénérescence de l'ordre : méthode d'isolement

Nous avons vu que la loi de vitesse s'écrit de manière générale :

$$v = - \frac{1}{[V_1]} \frac{d[R_1]}{dt} = k [R_1]^{\alpha_1} [R_2]^{\alpha_2}.$$

La **méthode d'isolement** est constituée des étapes suivantes :

\* On utilise un grand excès de  $R_2$  par rapport à  $R_1$ . La concentration de  $R_2$  peut alors être considérée comme constante au cours de l'expérience, la loi de vitesse devient :

$$v = - \frac{1}{|v_1|} \frac{d[R_1]}{dt} = k' [R_1]^{\alpha_1}, \quad \text{avec} \quad k' = k[R_2]^{\alpha_2} = \text{cte}.$$

\* On détermine  $\alpha_1$  grâce à l'une des méthodes précédentes.

\* Les mêmes opérations réalisées avec un grand excès de  $R_1$  par rapport à  $R_2$  conduisent à  $\alpha_2$ .

## F.5. Utilisation des vitesses initiales

Elles permettent de déterminer les ordres partiels relatifs aux réactifs dans une réaction simple, au début de la réaction.

La vitesse initiale  $v_0$  est de la forme  $[R_1]_0^{\alpha_1} [R_2]_0^{\alpha_2}$ .

On réalise l'expérience avec diverses valeurs de  $[R_1]_0$  en gardant  $[R_2]_0$  constante et en mesurant les valeurs de  $v_0$ , puis on change le rôle de  $R_1$  et  $R_2$ .

# L'essentiel

## ✓ Loi de vitesse d'une réaction

- Si la réaction  $\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 \rightarrow \nu' P$  admet un ordre, l'équation cinétique s'écrit :

$$v = -\frac{1}{\nu_1} \frac{d[R_1]}{dt} = \frac{1}{\nu'} \frac{d[P]}{dt} = k [R_1]^{\alpha_1} [R_2]^{\alpha_2}$$

$\nu_1$  et  $\nu_2$  : nombres stœchiométriques, négatifs, des réactifs  $R_1$  et  $R_2$ .

$\nu'$  : nombre stœchiométrique, positif, du produit  $P$ .

$v$  : vitesse de la réaction ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$k$  : constante de vitesse de la réaction, son unité dépend de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ .

$\alpha_1$  et  $\alpha_2$  : **ordres partiels** de la réaction par rapport aux réactifs  $R_1$  et  $R_2$ .

$n = \alpha_1 + \alpha_2$  : **ordre global** de la réaction.

- La **constante de vitesse**  $k$  de la réaction est telle que :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{et} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

**relation d'Arrhénius**

L'énergie d'activation  $E_a$  est une caractéristique de la réaction. Plus cette énergie est élevée et plus  $k$  est faible. Comme  $E_a \geq 0$ ,  $k$  augmente avec la température.

## ✓ Étude des équations cinétiques

- Utilisation de la **méthode intégrale** :

– si les réactifs sont initialement en proportion stœchiométrique  $\Rightarrow$  détermination de l'ordre global  $n$  de la réaction car on peut écrire  $v = k'[C]^n$ .

– si les réactifs sont en excès par rapport à un réactif  $C$  (**dégénérescence de l'ordre**)  $\Rightarrow$  détermination de l'ordre partiel  $\alpha$  du réactif limitant car on peut écrire  $v = k'[C]^\alpha$ .

On postule une valeur de l'ordre puis on cherche à vérifier si  $C = f(t)$  (**ordre 0**) ;  $\ln(C) = g(t)$  (**ordre 1**) ou  $\frac{1}{C} = h(t)$  (**ordre 2**) sont des droites.

Quand on obtient une fonction affine du temps, c'est le bon ordre.

- Étude du **temps de demi-réaction**  $t_{1/2}$  au bout duquel la concentration initiale  $a_0$  du réactif limitant est divisée par deux. Cette méthode ne marche que pour un réactif seul (ordre global  $n$ ) ou limitant (ordre partiel  $\alpha$ ) :

- $t_{1/2}$  proportionnel à  $a_0$  (ordre 0) ;
- $t_{1/2}$  indépendant de  $a_0$  (ordre 1) ;
- $t_{1/2}$  inversement proportionnel à  $a_0$  (ordre 2).



# Mise en œuvre

## Méthode

**Comment déterminer la constante de vitesse d'une réaction grâce à des mesures expérimentales connaissant son ordre global ?**

### → Savoir faire

- 1 Faire le bilan de matière des espèces aux dates  $t = 0$  et  $t$ .
- 2 Écrire l'équation cinétique.
- 3 Si les réactifs sont en proportion stœchiométrique, intégrer l'équation différentielle obtenue.
- 4 En faire une représentation graphique et en déduire la valeur de la constante de vitesse  $k$ .
- 5 Si les réactifs ne sont pas en relation stœchiométrique, postuler des valeurs des ordres partiels.
- 6 Vérifier la constance de  $k$  pour différents temps.

### → Application

La réaction entre le parabromophénylchloroformate A et l'ion nitrate B se fait suivant une réaction de stœchiométrie :



On peut déterminer les concentrations de l'espèce A en fonction du temps par spectroscopie infrarouge.

En partant d'un mélange de concentrations identiques en A et B,  $C_A = 0,115 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on obtient les résultats suivants :

$10^2 C_A / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	8,21	6,38	4,79	3,66
$10^{-3} t / \text{s}$	0,6	1,2	2,1	3,2

Dans une autre expérience avec la même valeur initiale  $C_A$ , mais réalisée avec une concentration initiale en nitrate égale à  $0,585 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on obtient les résultats suivants :

$10^2 C_A / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	8,23	5,98	3,26	0,584
$10^{-2} t / \text{s}$	1,0	2,0	4,0	10,0

**a)** Montrer que ces résultats sont conformes avec une cinétique globale d'ordre 2.

Une résolution graphique est souhaitable pour la première expérience et une méthode calculatoire pour la seconde.

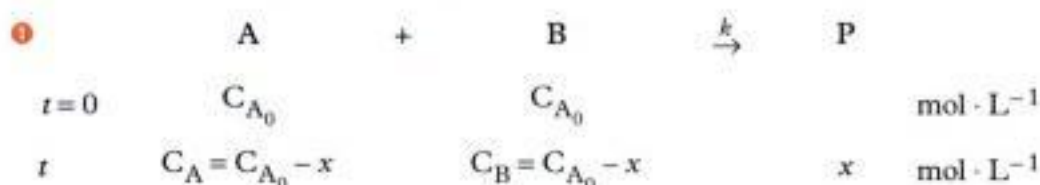
**b)** Déduire, pour chaque série d'expériences, la constante de vitesse  $k$ .

Que constate-t-on ?

### Solution

Équation bilan :  $A + B \xrightarrow{k} P$ .

a) Les réactifs dans la première série de résultats sont dans les proportions stœchiométriques.



❷ Ici A et B sont dans les proportions stœchiométriques, on va donc obtenir une équation cinétique ne dépendant que de  $x$  et  $t$ , ce qui permet l'intégration de l'équation.

❸ Équation cinétique :  $v = \frac{dx}{dt} = k C_A^{\alpha_1} C_B^{\alpha_2}$ , avec  $\alpha_1 + \alpha_2 = 2$ .

Or  $C_A = C_B$ , d'où :

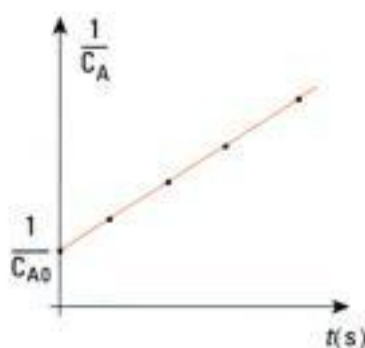
$$\frac{dx}{dt} = k(C_{A_0} - x)^2,$$

❹ soit  $\frac{1}{C_{A_0} - x} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt$  ou  $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt$ .

❺ L'ordre global de la réaction est  $\alpha_1 + \alpha_2 = 2$ , mais on ne connaît pas les valeurs respectives de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ .

### ❻ Représentation graphique :

❷ L'ordre global 2 fournit une intégrale en  $1/C$  qui, si l'ordre est correct, doit fournir une fonction  $1/C$  affine du temps.



Tous les points sont alignés :  $\alpha_1 + \alpha_2 = 2$ .

❸  $10^2 C_A / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 8,21$  se lit :  $C_A = 8,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $10^{-3} t / \text{s} = 0,6$  se lit :  $t = 0,6 \cdot 10^3 \text{ s} = 600 \text{ s}$ .

$$\frac{1}{C_A} = f(t) \text{ est une droite de pente } k : k = \frac{\frac{1}{0,0366} - \frac{1}{0,115}}{3200}.$$

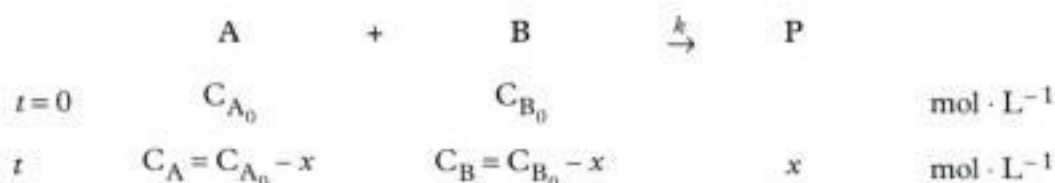
$$k = 5,82 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b) ❶ Dans la seconde série de résultats, les concentrations initiales en A et B ne sont pas identiques. Il faut alors postuler des valeurs pour  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ .



Si on ne postule pas des valeurs pour  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , A et B n'étant pas en proportion stœchiométrique on aura une équation cinétique que l'on ne pourra pas intégrer.

Valeurs les plus simples :  $\alpha_1 = 1$  et  $\alpha_2 = 1$ .



Loi cinétique :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k C_A C_B ;$$

$$\frac{dx}{dt} = k(C_{A_0} - x)(C_{B_0} - x) .$$

Cette équation différentielle s'intègre en :

$$\frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}} \ln \frac{C_{A_0}(C_{B_0} - x)}{C_{B_0}(C_{A_0} - x)} = kt .$$



L'intégration comprend : la séparation des variables, la décomposition en une somme de deux fractions rationnelles, puis l'intégration en tenant compte des bornes à  $t = 0$ .



Ne jamais oublier les conditions initiales.

L'énoncé fournit, à un instant  $t$ , la valeur de  $C_A = C_{A_0} - x$ . On en déduit  $x$ , que l'on retranche à  $C_{B_0}$  pour obtenir  $C_B$ .

⑥ La vérification de l'ordre global 2 consiste à s'assurer de la constance de  $k$ .

$t/s$	0	100	200	400	1 000
$C_A/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,115	0,082 3	0,059 8	0,032 6	0,005 84
$x/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0,032 7	0,055 2	0,082 4	0,109 16
$C_B/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,585	0,552 3	0,529 8	0,502 6	0,475 8
$10^3 k/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		5,90	5,90	5,90	5,90

d'où :  $k = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les deux séries de manipulations, effectuées à la même température, fournissent deux valeurs cohérentes de la constante de vitesse  $k$ .



On aurait pu utiliser une méthode graphique, car  $\ln \frac{C_A(C_B - x)}{C_B(C_A - x)}$  est une fonction affine du temps de pente  $(C_B - C_A)/k$ , d'où la valeur de  $k$ .



# Exercices

## Q.C.M.

### Ex. 1

La vitesse de la réaction  $A + B \xrightarrow{k} C$  s'écrit :

$$v = k[A]^2[B]^{1/2}.$$

Si les concentrations de A et de B sont toutes deux divisées par un facteur 8, par quel facteur sera divisée la vitesse :

- a) 32 ? b) 64 ? c) 128 ? d)  $128\sqrt{2}$  ?

### Ex. 2

Deux substances incolores A et B réagissent pour donner une substance colorée C. Soit  $t$  la durée nécessaire à l'obtention d'une teinte de même intensité à partir de différentes concentrations de A et de B :

$[A]_0/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[B]_0/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$t/\text{s}$
0,05	0,05	44
0,05	0,10	22
0,10	0,05	44

Ces résultats sont-ils cohérents avec l'expression de vitesse :

- a)  $v = k[A][B]^2$  ? b)  $v = k[B]^2$  ?  
c)  $v = k[A]$  ? d)  $v = k[B]$  ?

## Niveau 1

### Détermination d'ordres partiels

### Ex. 3 Méthode intégrale :

la réaction  $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$

On mélange, à 25 °C, 100 mL d'une solution d'ion  $\text{Fe}^{2+}$  à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 100 mL d'une solution d'ion  $\text{Co}^{3+}$  à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On détermine expérimentalement  $[\text{Fe}^{2+}]$  en fonction du temps :

$t/\text{s}$	$10^4[\text{Fe}^{2+}]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
20	2,78
40	1,92
60	1,47

80	1,19
100	1,00
120	0,86

a) Montrer, à l'aide d'une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique d'ordre global 2. En déduire la valeur de  $k$ .

b) Comment aurait-on pu déterminer les ordres partiels ?

### Ex. 4 Dégénérescence de l'ordre

En solution alcaline, l'ion hypochlorite se dismute suivant l'équation bilan :



On mesure  $[\text{ClO}^-] = f(t)$  dans deux expériences différentes.

#### Première expérience

$$[\text{ClO}^-]_0 = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{OH}^-]_0 = 0,26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$10^{-3}t/\text{s}$	$10^{-3}[\text{Cl}^-]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
1	12,2
3	11,3
10	8,9
20	6,9
40	4,7
100	2,4

#### Seconde expérience

$$[\text{ClO}^-]_0 = 2,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{OH}^-]_0 = 0,495 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

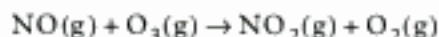
$10^{-3}t/\text{s}$	$10^{-3}[\text{ClO}^-]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
2	23
10	14,3
20	9,7
30	7,4
50	5,0
100	2,7



Quelles sont les valeurs des ordres partiels par rapport aux ions hypochlorite et hydroxyde ? En déduire la valeur de  $k$ .

### Ex. 5 Méthode des vitesses initiales

Dans la haute atmosphère, la diminution de la couche d'ozone est provoquée par la réaction :



La cinétique de cette transformation a été étudiée en laboratoire par la méthode des vitesses initiales à 25 °C :

Expérience n°	$10^6 [\text{NO}]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^6 [\text{O}_3]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^4 v_0$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	1	3	0,66
2	1	6	1,32
3	1	9	1,98
4	2	9	3,96
5	3	9	5,94

a) Déterminer la loi cinétique.

b) En déduire la valeur de la constante de vitesse à 25 °C.

### Ex. 6 Cinétique d'une réaction d'oxydoréduction



La loi de vitesse est de la forme :

$$v = + \frac{d[\text{Sn}^{4+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{3+}]^\alpha [\text{Sn}^{2+}]^\beta.$$

a) On opère avec un large excès de  $\text{Fe}^{3+}$ . On constate alors que le temps de demi-réaction concernant la disparition des ions  $\text{Sn}^{2+}$  est indépendant de leur concentration initiale.

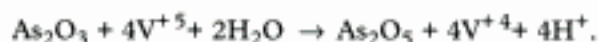
Quelle est la valeur de  $\beta$  ? Justifier.

b) On réalise des mélanges stœchiométriques de différentes concentrations  $C_0$  en ion  $\text{Fe}^{3+}$ . On constate que le temps de demi-réaction dépend de  $C_0$ . Établir une relation liant  $t_{1/2}$ ,  $C_0$  et  $\alpha$ .

Déterminer  $\alpha$ , sachant que  $t_{1/2}$  est divisé par quatre lorsque  $C_0$  est multiplié par deux.

### Ex. 7 Intégration d'une loi de vitesse du second ordre

Le vanadium réagit sur l'oxyde d'arsenic en milieu très acide selon l'équation bilan :



Montrer que les données suivantes sont conformes à des ordres partiels égaux à 1 pour  $\text{As}_2\text{O}_3$  et  $\text{V}^{+5}$ .

Données :

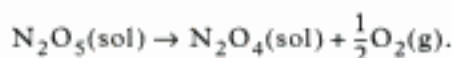
$$[\text{As}_2\text{O}_3]_0 = 1,056 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$t/\text{min}$	$10^2 [\text{V}^{+5}]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0	2,00
14,92	1,68
49,55	1,17
68,22	0,98
98,35	0,75
123,1	0,61
155,9	0,47

En déduire la valeur de la constante de vitesse  $k$ .

### Ex. 8 Décomposition de $\text{N}_2\text{O}_5$

Une solution de  $\text{N}_2\text{O}_5$  dans  $\text{CCl}_4$  est plongée à l'instant  $t = 0$  dans un thermostat à 45 °C. Il se produit alors la réaction :



La réaction est du premier ordre par rapport à  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

On recueille 19 mL de dioxygène au bout de 40 minutes et 35 mL au bout d'un temps infini. En déduire  $k$  et  $t_{1/2}$ .

Donnée :

$$V_m = 24,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### Ex. 9 Décomposition de la 1,1-diméthylhydrazine (DMHA)

On réalise à température ambiante un mélange de 1 % en mole de DMHA et de 99 % d'argon. Ce mélange est brutalement porté à 1 060 K sous l'effet d'une onde de choc.

$10^6 t/\text{s}$	$[\text{DMHA}]/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
0	0,227
90	0,125
180	0,068
270	0,0375
360	0,0205

a) En admettant que les gaz sont parfaits, calculer la pression totale initiale dans l'onde de choc.

b) La réaction ayant lieu en excès d'argon, on considère qu'elle s'effectue à  $T$ ,  $p$  et  $V$  constants. Évaluer l'ordre de la réaction, la constante de vitesse à 1 060 K et  $t_{1/2}$ .

c) À 1 100 K,  $t_{1/2} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  s, en déduire  $E_a$  et la valeur du facteur préexponentiel A.

### Ex. 10 Cinétique de la décomposition de l'anion peroxodisulfate

a) Les ions  $S_2O_8^{2-}$  sont instables en solution aqueuse.

Écrire l'équation de la réaction traduisant cette instabilité.

b) On suit l'évolution d'une solution d'ions  $S_2O_8^{2-}$  à 80 °C.

$t / \text{min}$	$10^3 [S_2O_8^{2-}] / \text{mol} \cdot L^{-1}$
0	10
50	7,8
100	6,05
150	4,72
200	3,68
250	2,86

Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1.

c) Déterminer la constante de vitesse  $k$  à 80 °C.

d) L'énergie d'activation de cette réaction est  $E_a = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Pendant quelle durée peut-on conserver, à 25 °C, une solution titrée de peroxodisulfate de concentration  $C_0$  et dont la concentration doit être connue à 1 % près ?

## Niveau 2

### Ex. 11 Décomposition de l'eau oxygénée en présence d'ions iodure

La réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse diluée est lente.

a) Pour étudier la cinétique de cette décomposition en présence d'ions iodure, on prépare une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  à la concentration initiale  $a$ . Le pH est légèrement acide ( $\sim 6$ ).

À  $t = 0$ , on introduit dans la solution  $c \text{ mol} \cdot L^{-1}$  d'ions iodure  $I^-$  sans variation de volume. La cinétique est suivie en mesurant le volume d'oxygène dégagé. Une première expérience est réalisée à 25 °C avec  $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Les volumes ont été mesurés sous  $P = 1 \text{ bar}$  (on rappelle que le volume molaire  $V_m$  d'un gaz parfait dans ces conditions est de 24,5 L).

$t \text{ (s)}$	10	20	30	45	60	90	120	240
$V \text{ (cm}^3\text{)}$	15,4	28,9	40,6	55,6	67,8	85,9	98,0	117,4

En fin de réaction,  $V_m = 122,3 \text{ cm}^3$ .

Préciser l'ordre de la réaction par rapport à  $H_2O_2$ . En déduire la constante de vitesse à 25 °C et le temps de demi-réaction.

b) La même expérience réalisée à différentes températures a donné les résultats suivants :

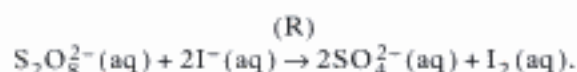
$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	15	35	45
$10^2 k$	0,59	2,85	5,70

Vérifier que la constante de vitesse obéit à la loi d'Arrhenius.

Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

### Ex. 12 Étude cinétique d'une réaction d'oxydoréduction

Soit la transformation d'équation bilan :



1) En admettant que la réaction (R) admet un ordre  $a$  par rapport à  $S_2O_8^{2-}$  et  $b$  par rapport à  $I^-$ , écrire, après avoir défini la vitesse de réaction  $v$ , son expression.

2) On réalise à 303 K l'expérience suivante : on place dans un becher  $V_0 = 20,0 \text{ mL}$  d'iodure de potassium de concentration  $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Dans une burette au-dessus du becher on met un mélange de thiosulfate de sodium de concentration  $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2}$  et d'iodure de potassium de concentration  $C_3 = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

1,00 mL de ce mélange est versé dans le becher ; on y ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon.

On verse rapidement dans le becher, tout en déclenchant un chronomètre,  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de peroxodisulfate de potassium de concentration

$$C_4 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

Une coloration bleue apparaît au temps  $t_1$  ; on ajoute alors rapidement 1,00 mL du mélange contenu dans la burette ; la coloration bleue réapparaît au temps  $t_2$ , on rajoute 1,00 mL du mélange et ainsi de suite...

On obtient les résultats suivants :

$n \text{ (mL) versés de la burette}$	1	2	3	4	5
$t_n \text{ (s)}$	314	645	1 016	1 384	1 785

a) Pourquoi met-on de l'iodure de potassium dans le becher et dans la burette ?

b) À quoi est due la coloration bleue observée ?

c) Écrire les équations des différentes réactions chimiques qui se produisent dans le becher.

d) Montrer que la concentration en iodure reste constante dans le becher.

e) Calculer en fonction de  $n$  la concentration en peroxodisulfate à l'instant  $t_n$ .

f) Montrer que ces résultats sont compatibles avec un ordre partiel  $\alpha = 1$ . Déterminer, après les avoir définis, la constante de vitesse apparente  $k_1$  et le temps de demi-réaction.

Préciser l'unité de  $k_1$  (les concentrations sont en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et le temps en s).

g) Une seconde série de mesures est réalisée à la même température en multipliant par 2 les concen-

trations en ions iodure, les autres concentrations étant inchangées. On détermine une constante de vitesse apparente  $k_2$ . Sachant que  $k_2 = 4,98 \times 10^{-4}$  (dans la même unité que  $k_1$ ), calculer l'ordre partiel  $\beta$ . En déduire la constante de vitesse  $k$ . Préciser son unité.

h) Une troisième série de mesures, avec les mêmes concentrations que pour la première série, à une température de 310 K, permet de calculer

$$k' = 1,21 \times 10^{-2}$$

(dans la même unité que  $k$ ). Calculer l'énergie d'activation de la réaction (R).

## Indications

### Ex. 1

Écrire la nouvelle expression de la vitesse avec les nouvelles concentrations et conclure.

### Ex. 2

Utiliser l'expression de la vitesse initiale et effectuer les bons rapports pour pouvoir conclure.

### Ex. 3

On ne connaît pas les ordres partiels respectifs par rapport à  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ , mais comme ces deux réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, on peut utiliser la notion d'ordre global et raisonner à partir de celui-ci.

### Ex. 4

Comparer les concentrations respectives des deux réactifs et conclure. On détermine ainsi l'ordre par rapport à  $\text{ClO}^-$ .

Pour obtenir l'ordre de la réaction par rapport à  $\text{OH}^-$ , écrire l'expression numérique des deux constantes de vitesse puis faire leur rapport.

### Ex. 6

a) Dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès.

b) Il faut écrire la loi cinétique en faisant intervenir un ordre global  $\alpha + \beta$ .

### Ex. 7

Écrire la loi cinétique avec les ordres partiels fournis. On obtient ainsi une équation différentielle qu'il faut ensuite d'intégrer.

On vérifiera que la constante  $k$  est bien constante pour les six valeurs fournies.

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-4x)} = \frac{1}{b-4a} \ln \left( \frac{b-4x}{a-x} \right) + \text{cte.}$$

### Ex. 8

Faire le bilan matière en fonction de  $\xi(t)$ . Écrire l'équation cinétique et l'intégrer.

### Ex. 9

Il faut postuler un ordre partiel de la réaction par rapport à la DMHA. Choisir parmi les ordres simples :  $n = 0, 1$  ou  $2$ . On utilise la relation d'Arrhénius donnant la constante de vitesse en fonction de l'énergie d'activation.

Rappel : loi des gaz parfaits  $pV = nRT$ .

### Ex. 10

Les ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  peuvent oxyder l'eau en dioxygène, eux-mêmes étant réduits en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ .

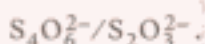
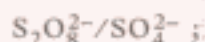
Une solution graphique permet d'obtenir rapidement la valeur de la constante de vitesse  $k$ .

Utiliser la relation d'Arrhénius sous forme intégrée pour obtenir  $k_{25}$ .

### Ex. 11

a)  $\text{I}_2$  est peu soluble dans l'eau.

c) On a les couples d'oxydoréduction suivants :





# Solutions des exercices

## Q.C.M.

### Exercice 1

$$v = k c_A^2 \sqrt{c_B} ; \quad v' = k \left( \frac{c_A}{8} \right)^2 \sqrt{\frac{c_B}{8}} = k c_A^2 \sqrt{c_B} \times \frac{1}{64 \sqrt{8}} = \frac{v}{128 \sqrt{2}}.$$

Bonne réponse : d)  $v' = \frac{v}{128 \sqrt{2}}$ .

### Exercice 2

Il s'agit d'une question semblable à celle posée pour la détermination des ordres partiels à l'aide des vitesses initiales.

- Comparons les expériences (1) et (3) : il faut la même durée alors que la concentration de A a doublé et que celle de B est restée la même.

La vitesse de la réaction est indépendante de [A].

- Comparons les expériences (1) et (2) effectuées à [A] = cte : la durée d'obtention de C est deux fois plus courte quand la concentration de B double.

La vitesse de la réaction est proportionnelle à [B]<sup>1</sup>.

Bonne réponse : d)  $v = k[B]$ .

## Exercices de niveau 1

### Exercice 3

À l'instant initial :  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Co}^{3+}] = \frac{10^{-3} \times 100 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = a_0$ .



a) Loi de vitesse :  $v = - \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{2+}]^{\alpha_1}[\text{Co}^{3+}]^{\alpha_2}$ , avec  $\alpha_1 + \alpha_2 = 2$ ,

soit  $\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^2$ .

Forme intégrée :  $\frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{a_0} = kt$ .

Graphiquement, il faut porter  $\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]}$  en fonction du temps.

On obtient ainsi une droite de pente  $k$ .

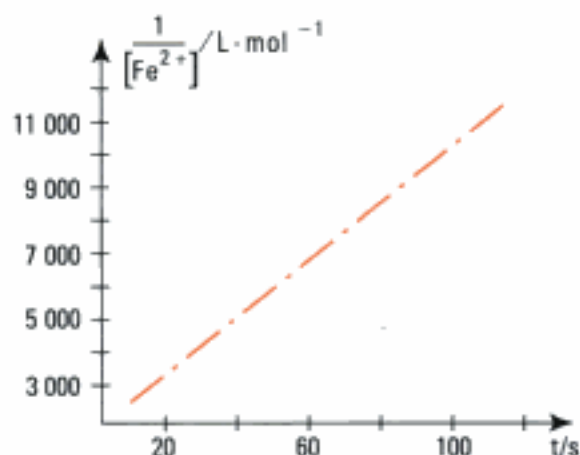
$$k = 80 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$



- b) Pour déterminer séparément  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , il aurait fallu utiliser la méthode de dégénérescence de l'ordre : un excès de  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \alpha_1$  ; un excès de  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \alpha_2$ .



Une régression linéaire sur une calculatrice permet de trouver la valeur de  $k$ .



#### Exercice 4

L'énoncé suggère d'écrire la loi de vitesse :  $v = -\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = k[\text{ClO}^-]^{\alpha_1}[\text{OH}^-]^{\alpha_2}$ .

Dans les deux expériences, la concentration initiale en ions hydroxyde est très supérieure à celle des ions hypochlorite, d'où :

1<sup>re</sup> expérience :  $[\text{OH}^-]_0 \gg [\text{ClO}^-]_0 \Rightarrow v_1 = k_1[\text{ClO}^-]^{\alpha_1}$  avec  $k_1 = k(0,26)^{\alpha_2}$ .

2<sup>e</sup> expérience :  $[\text{OH}^-]_0 \gg [\text{ClO}^-]_0 \Rightarrow v_2 = k_2[\text{ClO}^-]^{\alpha_1}$  avec  $k_2 = k(0,495)^{\alpha_2}$ .

Détermination de  $\alpha_1$  : il faut choisir la méthode intégrale lorsque l'on dispose d'un grand nombre de données numériques.

On postule un ordre  $\alpha_2 = 0, 1$  ou  $2$  et on trace  $[\text{ClO}^-](t)$ ,  $\ln [\text{ClO}^-](t)$  ou  $\frac{1}{[\text{ClO}^-](t)}$  en fonction du temps.

La courbe correspondant à une droite confirme l'ordre choisi.

Seules les fonctions  $\frac{1}{[\text{ClO}^-](t)}$  sont des fonctions affines du temps : on peut vérifier cela à l'aide

d'une analyse des points obtenus par régression linéaire :  $\alpha_1 = 2$ .

De plus, les pentes des droites sont identiques :

$$k_1 = 3,38 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k_2 = 3,43 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Donc  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{k(0,26)^{\alpha_2}}{k(0,495)^{\alpha_2}} = \left(\frac{0,26}{0,495}\right)^{\alpha_2} = 1$  d'où  $\alpha_2 = 0$  et  $v = 3,4 \cdot 10^{-3} [\text{ClO}^-]^2$ .

#### Exercice 5

- a) La loi cinétique peut s'exprimer sous la forme :

$$v = +\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^{\alpha_1}[\text{O}_3]^{\alpha_2}$$

En tenant compte des conditions initiales :  $v_0 = k[\text{NO}]_0^{\alpha_1}[\text{O}_3]_0^{\alpha_2}$ .

• Détermination de  $\alpha_1$  : dans les expériences 3, 4 et 5,  $[\text{O}_3]_0$  reste constante, quand  $[\text{NO}]_0$  double,  $v_0$  double et quand  $[\text{NO}]_0$  triple,  $v_0$  triple.

La réaction est donc d'ordre 1 par rapport à NO :  $\alpha_1 = 1$ .

• Détermination de  $\alpha_2$  : dans les expériences 1, 2 et 3,  $[\text{NO}]_0$  reste constante, quand  $[\text{O}_3]_0$  double,  $v_0$  double et quand  $[\text{O}_3]_0$  triple,  $v_0$  triple.

La réaction est donc d'ordre 1 par rapport à  $\text{O}_3$  :  $\alpha_2 = 1$ .

Loi cinétique :

$$v_0 = k[\text{NO}]_0[\text{O}_3]_0.$$

b) En prenant l'expérience 1 :

$$k = \frac{v_0}{[\text{NO}]_0[\text{O}_3]_0} = \frac{0,66 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-6} \times 3 \cdot 10^{-6}} = 2,2 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

D'où :  $k = 2,2 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

## Exercice 6

a) Dégénérescence de l'ordre par rapport à  $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow (v = k'[\text{Sn}^{2+}]^\beta)$  avec  $k' = k[\text{Fe}^{3+}]^\alpha$

Si  $t_{1/2}$  est indépendant de  $[\text{Sn}^{2+}]_0$ , alors  $\beta = 1$ , car c'est le seul ordre pour lequel le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ .



Équation cinétique :

$$v = \frac{dx}{dt} = k[2(C_0 - x)]^\alpha (C_0 - x)^\beta$$

$$\beta = 1 \Rightarrow \left[ \frac{dx}{dt} = k2^\alpha (C_0 - x)^{\alpha+1} \Rightarrow \frac{dx}{(C_0 - x)^{\alpha+1}} = 2^\alpha k dt \right]$$

Cette équation s'intègre en :

$$\left[ \frac{1}{(C_0 - x)^\alpha} - \frac{1}{C_0^\alpha} \right] = \alpha 2^\alpha k t.$$

À  $t_{1/2}$ ,  $x = C_0/2$ , d'où :

$$\frac{1}{\left(\frac{C_0}{2}\right)^\alpha} - \frac{1}{C_0^\alpha} = (2^\alpha - 1)/C_0^\alpha = \alpha 2^\alpha k t_{1/2}.$$

Si on considère un nouveau temps de demi-réaction  $t'_{1/2}$  pour une nouvelle concentration initiale  $C'_0$  :

$$\frac{\alpha 2^\alpha k t_{1/2}}{\alpha 2^\alpha k t'_{1/2}} = \frac{(2^\alpha - 1)/C_0^\alpha}{(2^\alpha - 1)/C'^{\alpha}_0} \Rightarrow \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \frac{C'^{\alpha}_0}{C_0^\alpha}$$

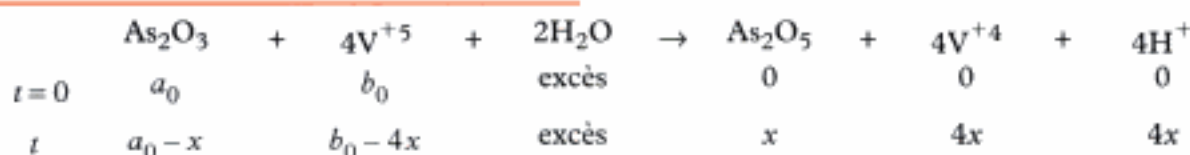
D'où  $\alpha \ln \left( \frac{C'_0}{C_0} \right) = \ln \left( \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} \right).$

Or  $t'_{1/2} = \frac{t_{1/2}}{4}$  quand  $C'_0 = 2C_0$  d'où  $\alpha = \frac{\ln(4)}{\ln(2)} = 2.$

Équation cinétique :

$$v = k[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{Sn}^{2+}].$$

## Exercice 7



L'énoncé propose de vérifier que les ordres partiels par rapport à  $\text{As}_2\text{O}_3$  et  $\text{V}^{+5}$  sont égaux à 1, soit que l'équation cinétique s'écrit :

$$v = + \frac{d[\text{As}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{As}_2\text{O}_3][\text{V}^{+5}] \quad \text{avec} \quad k = k'[\text{H}_2\text{O}]^\alpha = \text{cte}$$

$$v = + \frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)(b_0 - 4x).$$

L'intégration de cette équation différentielle fournit :

$$kt = \left[ \frac{1}{b_0 - 4a_0} \ln \left( \frac{b_0 - 4x}{a_0 - x} \right) \right]_0^x$$

$$kt = \frac{1}{b_0 - 4a_0} \left[ \ln \left( \frac{b_0 - 4x}{a_0 - x} \right) - \ln \left( \frac{b_0}{a_0} \right) \right] = \frac{1}{b_0 - 4a_0} \ln \left[ \frac{a_0(b_0 - 4x)}{b_0(a_0 - x)} \right]$$

 Ne jamais oublier les conditions initiales lors de l'intégration.

On pose  $\ln A[x(t)] = \ln \left[ \frac{a_0(b_0 - 4x)}{b_0(a_0 - x)} \right]$ .

Pour vérifier la proposition ( $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ ), on peut soit vérifier la constance de  $k$ , soit porter  $\ln A[x(t)]$  en fonction du temps ; on doit obtenir une droite de pente  $(b_0 - 4a_0)k$ .

$t/\text{min}$	0	14,92	49,55	68,22	98,35	123,1	155,9
$10^2 x / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0,8	2,075	2,55	3,125	3,475	3,825
$\ln A[x(t)]$	0	-0,0956	-0,317	-0,437	-0,630	-0,788	-0,998

Une analyse de régression linéaire appliquée à la fonction  $\ln A[x(t)]$  montre que l'on peut écrire :

$$\ln A[x(t)] = -6,402 \cdot 10^{-3} t + 5,33 \cdot 10^{-5}.$$

On peut donc admettre que cette droite passe par l'origine, la valeur du coefficient directeur  $-6,402 \cdot 10^{-3}$  est liée à  $k$  par :

$$k = \frac{6,4 \cdot 10^{-3}}{4 \times 1,056 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2}}$$

$$k = 0,288 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

  $t$  est en min,  $k$  est donc en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## Exercice 8

	$\text{N}_2\text{O}_5(\text{sol})$	$\xrightarrow{k}$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{sol})$	+	$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	$(n_T)\text{g}$
$t = 0$	$n_0$		0		0	0
$t$	$n_0 - \xi(t)$		$\xi(t)$		$\frac{\xi(t)}{2}$	$\frac{\xi(t)}{2}$
$t \rightarrow 0$	0		$n_0$		$\frac{n_0}{2}$	$\frac{n_0}{2}$

 Si on raisonne avec des concentrations on utilise l'avancement volumique  $x(t) = \frac{\xi(t)}{V}$ , si on raisonne avec des quantités de matière on utilise l'avancement  $\xi(t)$ .

La réaction est d'ordre 1 par rapport à  $\text{N}_2\text{O}_5$ , on a donc  $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ .

D'où :  $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = k dt$  ; forme intégrée :  $\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{[\text{N}_2\text{O}_5]_t} = kt$  soit  $\ln \frac{n_0}{n_0 - \xi(t)} = kt$

quand  $t \rightarrow \infty$  :  $n_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_m} = \frac{n_0}{2}$ , d'où :

$$n_0 = \frac{2 \times 35 \cdot 10^{-3}}{24,5} = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

quand  $t = 40 \text{ min}$  :  $n_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_m} = \frac{\xi(40)}{2}$ , d'où :

$$\xi(40) = \frac{19 \cdot 10^{-3}}{24,5} \times 2 = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Or  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n_0 - \xi(t)}$ , d'où :

$$k = \frac{1}{40} \ln \left( \frac{2,86 \cdot 10^{-3}}{2,86 \cdot 10^{-3} - 1,55 \cdot 10^{-3}} \right) = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$



Pour les calculs de  $k$ , penser à vérifier que l'unité trouvée par la formule correspond bien à l'ordre de la réaction, ici ordre 1 et  $k$  en  $\text{min}^{-1}$ , c'est bon.

Pour une réaction d'ordre 1,  $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$ , d'où :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{1,95 \cdot 10^{-2}} = 35,5 \text{ min}.$$



On retrouve rapidement la valeur de  $t_{1/2}$  en remplaçant  $\xi(t)$  par  $\frac{n_0}{2}$  dans la forme intégrée de la loi de vitesse.

## Exercice 9

a)  $p = \frac{n}{V} RT = cRT$ , avec  $c$  : concentration totale des gaz contenus dans le réacteur.

Le mélange contenant 1 % en mole de DMHA et si l'on considère que la réaction se fait à volume constant :  $c = 100[\text{DMHA}]_0 = 22,7 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

D'où :  $p = 22,7 \times 8,314 \times 1\,060 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2 \text{ bars}$ .



Dans la relation  $pV = nRT$ ,  $p$  est en Pascal (Pa),  $V$  en mètre cube ( $\text{m}^3$ ),  $n$  en mole (mol),  $T$  en Kelvin (K) et  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Si on utilise  $p = cRT$ , bien penser à mettre  $c$  en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

b) Il faut encore postuler un ordre par rapport au DMHA.

Prenons  $n = 1$ . Il faut donc vérifier que  $\ln [\text{DMHA}(t)]$  est une fonction affine du temps.

On peut :

- soit tracer  $\ln [\text{DMHA}(t)]$  en fonction du temps ;
- soit effectuer sur une calculatrice une analyse de régression linéaire.

Cette dernière fournit :

$$\ln [\text{DMHA}(t)] = -6,68 \cdot 10^{-3} t \quad (r = 0,999).$$

Conclusion :  $v = -\frac{d[\text{DMHA}(t)]}{dt} = k[\text{DMHA}(t)]^1$  avec  $k = 6\,680 \text{ s}^{-1}$

Pour une réaction d'ordre 1 :  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ , d'où  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{6\,680} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ .



c) D'après la relation d'Arrhénius :  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$ , ou sous forme intégrée :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Or  $k_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5 \cdot 10^{-5}} = 13\,860 \text{ s}^{-1}$  à  $T_2 = 1\,100 \text{ K}$ . D'où :

$$E_a = \frac{R \ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \ln \left( \frac{13\,860}{6\,680} \right)}{\frac{1}{1\,060} - \frac{1}{1\,100}} = 177 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$E_a$  est toujours positive ou nulle, donc si  $T_2 > T_1$  alors  $k_2 > k_1$ .

Si l'on trouve  $E_a$  négatif, c'est que l'on s'est trompé dans les calculs.

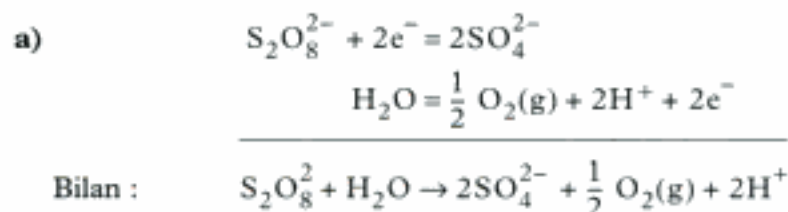
À  $T$  constant en intégrant la loi d'Arrhénius  $k = A \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)$ .

D'où, à  $1\,060 \text{ K}$  :  $A = \frac{6\,680}{\exp \left( \frac{-177 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 1\,060} \right)} \approx 3,5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .



$A$  a la même unité que  $k$ .

## Exercice 10



b) Pour une cinétique d'ordre 1, l'équation intégrée s'écrit :

$$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} = kt.$$

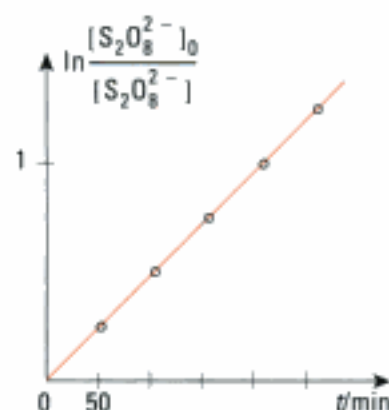
Les points sont bien alignés, ce qui conforte l'ordre 1 par rapport à  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

c) La constante de vitesse  $k$  est égale à la pente de la droite :

$$k = 5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ à } 80^\circ \text{C}.$$

d) Utilisation de la relation d'Arrhénius sous forme intégrée entre  $T_1 = 25^\circ \text{C}$  (constante  $k_1$ ) et  $T_2 = 80^\circ \text{C}$  ( $k_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ).

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow k_1 = \frac{k_2}{\exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]}.$$



$$\text{Donc : } k_1 = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{\exp \left[ \frac{140 \cdot 10^{-3}}{8,314} \left( \frac{1}{25 \times 273} - \frac{1}{80 \times 273} \right) \right]} = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$$



Lorsque l'on connaît  $k$  à une certaine température et  $E_a$  pour la réaction, on peut calculer  $k$  à une autre température. Remarquer que l'on a bien  $k_1 < k_2$  puisque  $T_1 < T_2$ .

Au bout du temps  $t_1$ ,  $[S_2O_8^{2-}]$  est égale à 99 % de sa concentration initiale :

$$\ln \frac{C_0}{0,99C_0} = k_1 t_1, \text{ d'où } t_1 = \frac{1}{7,5 \cdot 10^{-7}} \ln \frac{1}{0,99} = 13\,400 \text{ min soit } 9,3 \text{ jours.}$$

## Exercices de niveau 2

### Exercice 11

Équation bilan de la transformation :  $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2(g)$ .

L'expression de la vitesse de disparition de  $H_2O_2$  s'écrit :

$$v = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2]^\alpha.$$

Pour déterminer  $\alpha$ , nous choisissons la méthode intégrale en vérifiant la constance de  $k$  pour les différentes mesures.

a) Bilan de la transformation :

En désignant par  $V_S$  le volume de la solution aqueuse de  $H_2O_2$  et par  $a[H_2O_2]_0$ , on a :

	$H_2O_2$	$\rightarrow$	$H_2O$	+	$\frac{1}{2} O_2(g)$
$t = 0$	$aV_S$		excès		0
$t$	$aV_S - \xi(t)$		excès		$\frac{\xi(t)}{2}$

quand  $t \rightarrow \infty$  ;  $\xi_\infty = aV_S$ ,  $(V_{O_2})_\infty = V_\infty$  d'où  $(n_{O_2})_\infty = \frac{\xi_\infty}{2} = \frac{V_\infty}{V_m}$  et  $aV_S = 2 \frac{V_\infty}{V_m}$ .

De plus,  $\xi(t) = 2n_{O_2} = 2 \frac{V_{O_2}}{V_m}$ .

D'où  $[H_2O_2]_t = a - \frac{\xi(t)}{V_S} = a \left( 1 - \frac{\xi(t)}{aV_S} \right) = a \left( 1 - \frac{2V_{O_2}}{V_m} \frac{V_m}{2V_\infty} \right) = a \left( 1 - \frac{V_{O_2}}{V_\infty} \right)$ .

• On postule un ordre  $\alpha = 1$  :  $\ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]_t} = k_1 t$  ; soit  $k_1 = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{1}{1 - \frac{V_{O_2}}{V_\infty}} \right)$ .

• On postule un ordre  $\alpha = 2$  :  $\frac{1}{[H_2O_2]_t} - \frac{1}{[H_2O_2]_0} = k_2 t$  ; soit  $ak_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{1 - \frac{V_{O_2}}{V_\infty}} - 1 \right)$ .

D'où le tableau de valeurs :

$t$ (s)	10	20	30	45	50	90	120	240
$V_{O_2}/V_{\infty}$	0,126	0,236	0,332	0,455	0,554	0,702	0,801	0,960
$100k_1$	1,34	1,35	1,34	1,35	1,35	1,35	1,35	1,34
$100ak_2$	1,4	1,5	1,6	1,8	2,1	2,6	3,3	10

$k_1$  est constant alors que  $k_2$  ne l'est pas, la réaction est donc d'ordre 1 par rapport à  $H_2O_2$ .

Une régression linéaire aurait donné lieu à la même conclusion.

À 298 K,  $k_1 = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ;  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 51,3 \text{ s}$ .

b) Si la constante  $k$  satisfait à la relation d'Arrhénius, alors  $\ln k$  est une fonction affine de  $\frac{1}{T}$ .



Bien penser à mettre  $T$  en Kelvin.

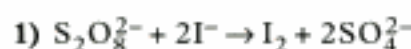
$10^3 \times \frac{1}{T}$	3,472	3,356	3,247	3,145
$\ln k$	-5,133	-4,305	-3,558	-2,865

Une analyse de régression linéaire effectuée à l'aide d'une calculatrice donne :

$\ln k = 18,9 - \frac{6\,936,6}{T}$  avec un coefficient de corrélation  $r = -0,999\,96$ .

D'où  $\frac{E_a}{R} = 6\,936,6$  ;  $E_a = 57,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Exercice 12

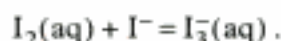


Expression de la vitesse de la réaction :

$$v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = +\frac{d[I_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}$$

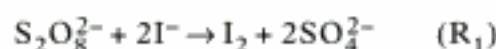
De plus,  $v = k [S_2O_8^{2-}]^a [I^-]^b$ .

2) a) Le diiode est faiblement soluble dans l'eau. En présence d'ions iodure, il forme un complexe soluble selon :

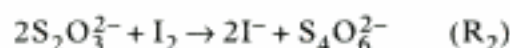


b) La couleur bleue correspond au complexe entre le diiode et l'amidon.

c) Les ions peroxodisulfate oxydent les ions iodure en diiode :



Le diiode produit est instantanément réduit par les ions thiosulfate :



d) Les ions iodure consommés dans la première réaction ( $R_1$ ) sont reformés dans la deuxième réaction ( $R_2$ ).

Quantité d'ions iodure dans le becher :

$$n(I^-) = C_1 V_0 + C_3 n = 5 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3} + 3,33 \cdot 10^{-2} \times n \cdot 10^{-3}$$

Volume de la solution dans le becher :

$$V = V_0 + V_1 + n = (20 + 10 + n) \cdot 10^{-3} = (30 + n) \cdot 10^{-3} \text{ (en litre)}.$$

$$\text{D'où } [I^-] = \frac{10^{-3} + 3,33 \cdot 10^{-5}n}{(30+n) \cdot 10^{-3}} = \frac{10^{-3}(1 + 3,33 \cdot 10^{-2}n)}{30 \cdot 10^{-3}(1 + 3,33 \cdot 10^{-2}n)} = \frac{1}{30} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La concentration en ions iodure reste égale à  $\frac{1}{30} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :

$$[I^-] = [I^-]_0 = \text{cte}.$$

e) Quantité initiale d'ions peroxydisulfate :  $n_0 = 5 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

Le volume ajouté à la burette contient  $5 \times 10^{-2} \cdot 10^{-3} n = 5 \cdot 10^{-5} n \text{ mol}$  d'ions thiosulfate.

 La disparition de  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  correspond à la transformation de  $1\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ; donc l'ajout de  $5 \cdot 10^{-5} n \text{ mol}$  de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  correspond à la consommation de  $2,5 \cdot 10^{-5} n \text{ mol}$  de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

$$\text{À } t_n : n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 5 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-5} n \text{ (en mol)}.$$

$$\text{D'où : } [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{5 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-5} n}{(30+n) 10^{-3}} = \frac{0,5 - 0,025 n}{30+n} \text{ (en mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}.$$

f) Si l'on pose  $a = 1$ , l'expression de la vitesse se met sous la forme :  $-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$  avec

$k_1 = k[I^-]^b$ , soit en intégrant :

$$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t} = k_1 t, \quad \text{avec} \quad [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \times \frac{10}{10+20+1} = 1,613 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

 Lors d'une dilution la quantité de matière est conservée. Si on a une solution de concentration  $C_1$  et de volume  $V_1$  et que l'on rajoute un volume  $V_2$  ne contenant pas l'espèce considérée, on a  $C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow C_2 = C_1 \frac{V_1}{V_2}$ .

Une analyse de régression linéaire montre que le terme en  $\ln$  est une fonction affine du temps de pente  $k_1 = 2,37 \cdot 10^{-4}$  avec un coefficient de corrélation  $r = 0,999\,89$ .

On a donc bien un **ordre partiel  $a = 1$  par rapport à  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$** .

Unité de  $k_1$  :  $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] = [k_1] \cdot [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] \Rightarrow k_1 \text{ en } \text{s}^{-1}$ .

Donc

$$k_1 = 2,37 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 2\,925 \text{ s}.$$

g)  $k_2 = k(2[I^-])^b$  soit  $\frac{k_2}{k_1} = 2^b = \frac{4,98 \cdot 10^{-4}}{2,37 \cdot 10^{-4}} \approx 2 \Rightarrow b = 1$ .

$$\text{D'où } k = \frac{k_2}{2[I^-]} = \frac{k_2}{2 \times \left(\frac{1}{30}\right)} = 15k_2 = 7,47 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

h) Utilisons la relation d'Arrhénius sous forme intégrée :

$$\ln \frac{k'(310)}{k(303)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{310} \right).$$

$$E_a = \frac{8,314 \ln \left( \frac{1,21 \cdot 10^{-2}}{7,47 \cdot 10^{-3}} \right)}{\frac{1}{303} - \frac{1}{310}} = 53,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

 La connaissance de  $k$  à deux températures différentes permet de calculer  $E_a$ .





# Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

## Introduction

Nous avons étudié dans le chapitre précédent la mise en équation et la résolution d'un certain nombre de problèmes en cinétique chimique, sans nous préoccuper du déroulement réel de la transformation.

Dans ce chapitre, nous allons pénétrer au cœur du mélange réactionnel pour mettre en évidence les différents actes élémentaires qui se produisent, sachant que leur bilan conduit à l'équation de la réaction.

### Plan du chapitre 3

<b>A. Étude cinétique de quelques réactions complexes</b> .....	58
1. Les réactions réversibles .....	58
2. Les réactions successives ou consécutives .....	59
<b>B. Approximation de l'état quasi-stationnaire</b> .....	61
<b>C. Mécanismes réactionnels</b> .....	62
1. Principes de base .....	62
2. Les intermédiaires réactionnels .....	63
3. Exemples de mécanismes réactionnels .....	64
<b>D. Étude de différents types de mécanismes</b> .....	65
1. Mécanisme en séquence ouverte (par stades) .....	65
2. Mécanisme en séquence fermée (en chaîne) .....	66
<b>Méthodes</b>	
L'essentiel ; mise en œuvre .....	68
<b>Énoncés des exercices</b> .....	72
<b>Indications</b> .....	75
<b>Solutions des exercices</b> .....	76

## A. Étude cinétique de quelques réactions complexes

On peut envisager en plus de la réaction simple  $A_1 + A_2 \rightarrow P$ , d'autres types de réactions qui sont des combinaisons de réactions simples, intervenant souvent dans les transformations chimiques. Ce sont essentiellement :

- les **réactions réversibles** dont le terme est un équilibre chimique ;
- les **réactions successives**, dites aussi **consécutives**.

Il faut noter que dans tous les cas, il est facile d'écrire les relations cinétiques, c'est-à-dire les équations d'évolution des concentrations sous une forme différentielle.

En revanche, la résolution de ces équations différentielles pose un problème mathématique difficile que l'on simplifie par l'utilisation de l'**Approximation de l'État Quasi-Stationnaire (AEQS)**.

### A.1. Les réactions réversibles

Leur terme est un équilibre chimique long à s'établir dans les conditions expérimentales utilisées.

#### A.1.1 – Équilibre $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$

On suppose que les réactions directe (constante de vitesse  $k_1$ ) et inverse (constante de vitesse  $k_{-1}$ ) sont du premier ordre, comme par exemple l'isomérisation du cyclopropane en propène :

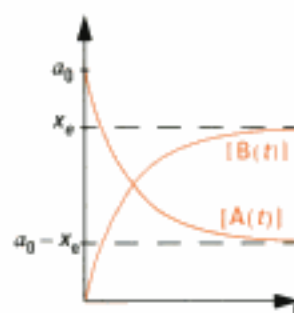
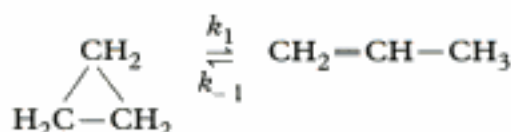


Fig. 1 – Évolution des concentrations de A et B au cours du temps

$t = 0 : [A]_0 = a_0 ; [B]_0 = 0$ .

Quand  $t \rightarrow \infty$  :

$$\frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = K^0(T).$$

La variation de concentration de B en fonction du temps est due d'une part à son apparition à la vitesse  $k_1[A]$  à partir de A et d'autre part à sa disparition à la vitesse  $k_{-1}[B]$  donc :

$$v = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] = -\frac{d[A]}{dt}.$$

Si à l'instant  $t = 0 : [A]_0 = a_0 \quad [B]_0 = b_0$  ;

à l'instant  $t : [A] = a_0 - x \quad [B] = b_0 + x$ .

L'équation cinétique s'écrit donc  $\frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x) - k_{-1}(b_0 + x)$ , dont intégration conduit à :

$$\ln \frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 a_0 - k_{-1} b_0 - (k_1 + k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})t.$$

Lorsque l'**état d'équilibre** est atteint, les vitesses des deux réactions directe et inverse sont égales :

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = 0 = k_1[A]_e - k_{-1}[B]_e \quad \text{ou} \quad k_1[A]_e = k_{-1}[B]_e.$$

Soit à l'équilibre :

$$\frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K^0(T).$$

$K^0(T)$  est la constante thermodynamique d'équilibre relative aux concentrations.

Cette relation fait le lien entre les constantes cinétiques et la constante thermodynamique de l'équilibre.

– Les valeurs de  $[A]_e$  et  $[B]_e$  étant  $[A]_e = a_0 - x_e$  et  $[B]_e = b_0 + x_e$  :

$$\frac{b_0 + x_e}{a_0 - x_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} \Rightarrow x_e = \frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}}.$$

L'équation cinétique intégrée devient  $\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t$  ou encore :

$$x = x_e (1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t}).$$

1. Il est intéressant de faire apparaître la concentration  $x_e$  de B formé à l'équilibre.

La détermination des constantes  $k_1$  et  $k_{-1}$  se fait en deux temps.

– On détermine leur rapport avec la donnée des concentrations de A et de B à l'équilibre ;

– La fonction en  $\frac{x_e}{x_e - x}$  est une

fonction affine du temps, de pente  $k = k_1 + k_{-1}$ . On détermine ainsi leur somme.

– Connaissant leur somme et leur produit on en déduit  $k_1$  et  $k_{-1}$ .

### A.1.2 – Équilibre $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B + C$

On suppose que la réaction directe est d'ordre 1 et la réaction inverse d'ordre 2 :  $(1 + 1)$ .

$$\text{Équation cinétique : } \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B][C] = -\frac{d[A]}{dt}.$$

Si à l'instant  $t = 0$  :  $[A]_0 = a_0$   $[B]_0 = [C]_0 = 0$  ;

à l'instant  $t$  :  $[A] = a_0 - x$   $[B] = [C] = x$  ;

d'où  $\frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x) - k_{-1}x^2$  qui s'intègre en :

$$k_1 t = \frac{x_e}{2a_0 - x_e} \ln \frac{a_0 x_e + x(a_0 - x_e)}{a_0(x_e - x)}.$$

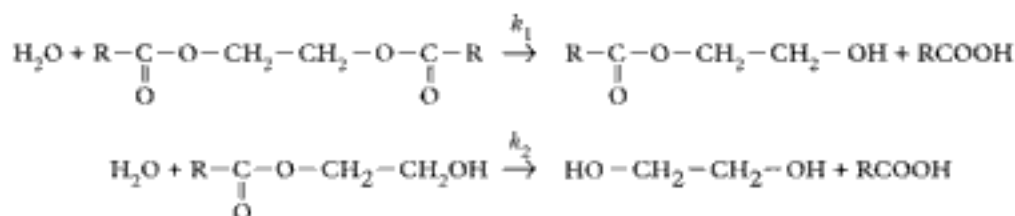
Lorsque  $t \rightarrow \infty$ , l'équilibre s'écrit :

$$\frac{[B]_e[C]_e}{[A]_e} = \frac{x_e^2}{a_0 - x_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K^0(T),$$

où  $K^0(T)$  est la constante thermodynamique de l'équilibre.

## A.2. Les réactions successives ou consécutives

Ce sont des réactions au cours desquelles les réactifs se transforment en espèces chimiques intermédiaires qui, à leur tour deviennent les produits de la réaction. Par exemple, l'hydrolyse des diesters s'écrit selon le système d'équations bilan ci-après :





On peut schématiser ces réactions par  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  avec  $k_1 \neq k_2$ .

$$\text{Équations cinétiques : } \begin{cases} -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \\ -\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \end{cases}$$

En fixant les conditions initiales :  $[A]_0 = a_0$  ;  $[B]_0 = [C]_0 = 0$  et en remarquant que, pour tout  $t$  :  $[A(t)] + [B(t)] + [C(t)] = a_0$ , on obtient les solutions :

$$\begin{aligned} [A] &= a_0 e^{-k_1 t} \\ [B] &= \frac{a_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ [C] &= a_0 \left[ 1 + \frac{1}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) \right]. \end{aligned}$$

Les représentations graphiques de  $[A(t)]$ ,  $[B(t)]$  et  $[C(t)]$  en fonction du temps sont proposées sur les figures suivantes :

•  $k_1 > k_2$  :

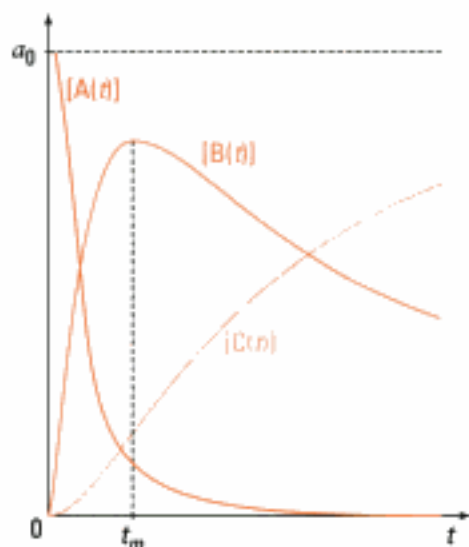


Fig. 2 – Évolution des concentrations de A, B et C au cours du temps avec  $k_1 = 10k_2$ .

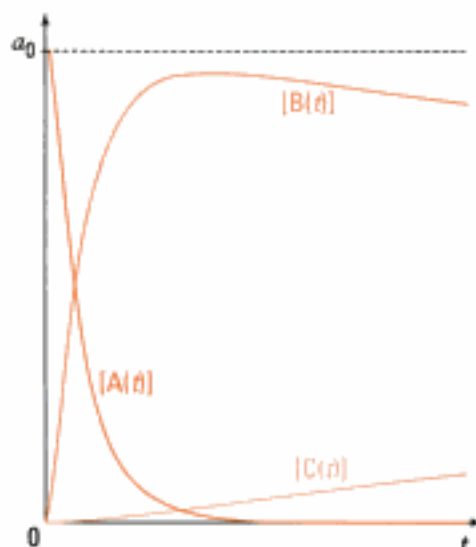


Fig. 3 – Évolution des concentrations de A, B et C au cours du temps avec  $k_1 = 100k_2$ .

1. Pour obtenir  $t_m$ , il faut résoudre :

$$\left( \frac{d[B(t)]}{dt} \right)_{t=t_m} = 0.$$

– Lorsque  $k_1 = 10k_2$  (fig. 2), la concentration  $[B(t)]$  passe par un maximum à la date  $t_m = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$  : l'intermédiaire B commence à s'accumuler dans le milieu avant de donner C.

– Lorsque  $k_1 = 100k_2$ , on obtient des courbes limites qui représentent  $k_1 \gg k_2$  (fig. 3). La concentration maximale du composé intermédiaire B apparaît très rapidement après le début de la réaction et atteint pratiquement celle du réactif A. Le mécanisme se rapproche donc du mécanisme limite :  $A \xrightarrow{k_2} C$ .

2. On peut aussi utiliser le terme d'étape cinétiquement limitante.

La vitesse de l'étape la plus lente, dite **étape cinétiquement déterminante**<sup>2</sup>, impose la vitesse de formation du produit C.

•  $k_2 > k_1$  :

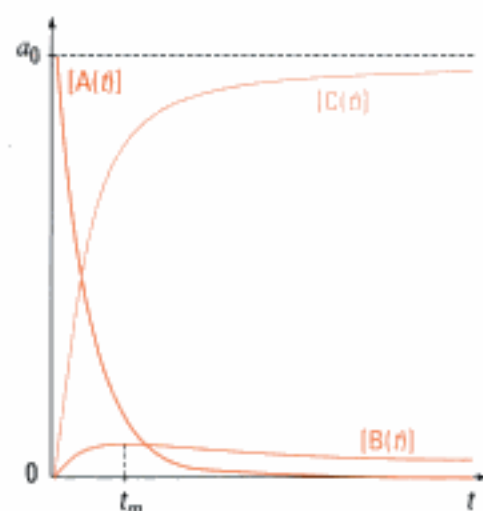


Fig. 4 – Évolution des concentrations de A, B et C au cours du temps avec  $k_2 = 10k_1$ .

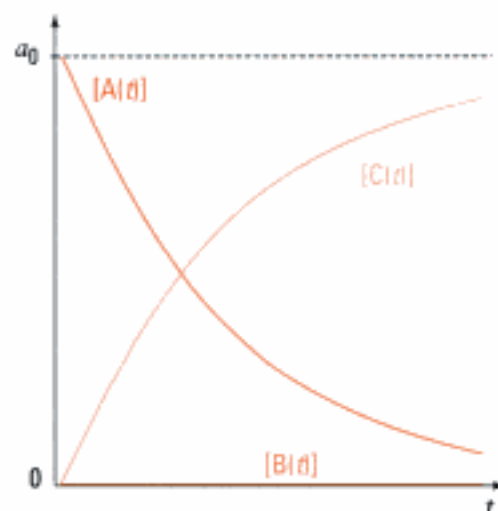


Fig. 5 – Évolution des concentrations de A, B et C au cours du temps avec  $k_2 = 100k_1$ .

– Lorsque  $k_2 = 10k_1$  (fig. 4), on constate que la concentration de l'intermédiaire B reste très faible, même à l'instant  $t_m$ . On peut donc écrire :  $[B(t)] \approx 0$ . Ce qui revient à l'équation de conservation  $[A(t)] + [C(t)] = a_0$ . En fait, dès qu'une entité B est formée, elle disparaît très rapidement pour donner C. La réaction se rapproche donc du mécanisme limite  $A \xrightarrow{k_1} C$ . Cette étape apparaît comme l'étape cinétiquement déterminante. Les concentrations en  $A(t)$ ,  $B(t)$  et  $C(t)$  satisfont les relations :

$$[A(t)] = a_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B(t)] = \frac{k_1}{k_2} [A(t)]$$

$$[C(t)] = a_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

– Lorsque  $k_2 = 100k_1$ , on obtient des courbes limites qui représentent  $k_2 \gg k_1$  (fig. 5). Dans ce cas limite, la concentration de B reste très faible et pratiquement constante de telle sorte que l'on peut écrire :

$$\frac{d[B(t)]}{dt} = 0.$$

Cette hypothèse correspond à l'**approximation de l'état quasi-stationnaire** appliqué à un intermédiaire de la réaction.

## B. Approximation de l'état quasi-stationnaire

Cette approximation est introduite essentiellement pour le traitement des réactions successives.

Bodenstein, en 1913, a énoncé cette approximation applicable à des espèces intermédiaires de durée de vie beaucoup plus brève que les réactifs ou autres produits transitoires.

1. Cette égalité constitue l'AEQS appliquée à l'espèce X.

#### Propriété 1

Soit des espèces, notées X, qui :

- n'apparaissent pas dans l'équation bilan,
- sont très réactives.

Si l'on désigne par  $v_f$  et  $v_d$  les vitesses de formation et de disparition de

l'espèce X, alors :  $\frac{d[X]}{dt} = v_f - v_d$ .

L'approximation de l'état quasi-stationnaire consiste à remplacer cette équation différentielle par l'expression  $v_f = v_d$ , soit :

$$\frac{d[X]}{dt} = 0^1$$

Il est possible de justifier cette approximation sur la base des résultats précé-

dents. Pour la séquence  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , avec la condition  $k_2 \gg k_1$  :

- la vitesse de disparition de A est égale à la vitesse de formation de C,
- ou, ce qui est équivalent, la vitesse de formation de B est égale à sa vitesse de disparition, ce qui constitue l'approximation de l'état stationnaire appliquée à B.

## C. Mécanismes réactionnels

### C.1. Principes de base

L'équation bilan d'une réaction chimique ne représente pas toujours le déroulement de cette réaction à l'échelle moléculaire, celle-ci n'est comme son nom l'indique qu'un bilan.

#### Définition 1

On appelle **actes élémentaires**<sup>2</sup> les transformations qui se déroulent à l'échelle moléculaire.

#### Définition 2

L'ensemble des actes élémentaires dont la somme conduit à une équation bilan d'une réaction étudiée est appelé **mécanisme réactionnel**.

Quels sont les critères permettant de déterminer un acte élémentaire ?

#### C.1.1 – Le choix des réactions élémentaires obéit à des critères de simplicité

Un acte élémentaire se déroule en **une seule étape**, sans formation d'espèces chimiques intermédiaires.

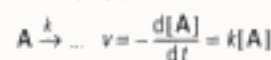
Le passage des réactifs aux produits se fait avec une **modification minimale de la structure**, c'est-à-dire avec la rupture d'une liaison chimique (a) ou la création d'une autre liaison (b) :



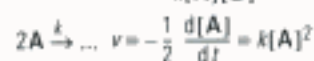
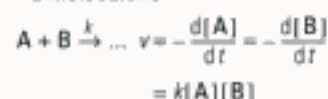
Les actes élémentaires sont **essentiellement monomoléculaires et bimoléculaires** et exceptionnellement trimoléculaires<sup>3</sup>.

2. On parle aussi de processus élémentaire ou de réaction élémentaire. Ces réactions sont dues à des collisions entre les entités chimiques.

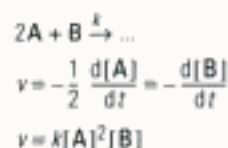
3. Réactions élémentaires :  
– monomoléculaire



– bimoléculaire



– trimoléculaire



#### Définition 3

Le nombre de particules réagissant effectivement dans un acte élémentaire correspond à sa **molécularité**.

Les coefficients stœchiométriques d'un acte élémentaire correspondent au nombre de particules réagissant, ce sont donc toujours des **nombre entiers** et ils ne peuvent pas être déterminés à un facteur multiplicatif près comme dans le cas d'une équation bilan. La connaissance de ces coefficients permet de connaître l'ordre global de la réaction.

#### Propriété 2

Dans un acte élémentaire, l'ordre partiel par rapport à un réactif correspond à la valeur absolue de son nombre stœchiométrique. L'ordre global d'une réaction correspond à sa molécularité.

### C.1.2 – Principe de réversibilité microscopique

Pour deux actes élémentaires inverses l'un de l'autre, le chemin réactionnel (C. R.) suivi dans le sens direct est le même que celui suivi dans le sens inverse.

*Exemples :*

M représente une molécule quelconque présente dans le milieu.

Décomposition de l'éthane en phase vapeur :  $C_2H_6 + M \rightarrow 2^\bullet CH_3 + M$ .

Combinaison de deux radicaux méthyle :  $2^\bullet CH_3 + M \rightarrow C_2H_6 + M$ .

## C.2. Les intermédiaires réactionnels

Des espèces chimiques peuvent participer à un mécanisme réactionnel sans apparaître dans l'équation bilan.

#### Définition 4

Les **intermédiaires réactionnels** sont des espèces qui apparaissent dans les actes élémentaires mais qui sont absentes de l'équation bilan.

1. La photolyse du dibrome gazeux produit des atomes de brome ; quelle est la longueur d'onde minimale de la radiation à utiliser ?

Il suffit que l'énergie  $h \frac{c}{\lambda}$  du photon soit égale à l'énergie de la liaison  $Br-Br$  ( $194 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

D'où :  $h \frac{c}{\lambda} = \frac{E}{N_A} \Rightarrow \lambda = h \frac{c}{E} N_A$ .

$\lambda = 610 \text{ nm}$  (visible).

Il peut s'agir d'atomes, de radicaux ou d'ions.

### C.2.1 – Atomes

Ils sont produits par thermolyse ou photolyse d'une liaison de covalence<sup>1</sup> :



### C.2.2 – Radicaux<sup>2</sup>

Ils sont obtenus par rupture homolytique de liaisons de covalence.

Des radicaux carbonés  $^\bullet CH_3$ ,  $^\bullet CH_2$ ,  $^\bullet CH_2-CH_3$  ont été mis en évidence par Paneth dès 1930.

D'autres radicaux  $HC^\bullet$ ,  $HS^\bullet$ ,  $^\bullet OH$  ont été identifiés dans des flammes et lors de réactions explosives.

Il s'agit dans tous les cas d'espèces particulièrement réactives qui se forment et se recombinaient très rapidement.

### C.2.3 – Ions positifs et négatifs

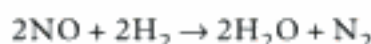
Nous en verrons de nombreux exemples dans les exercices.

2. Un radical est une espèce possédant au moins un électron célibataire.



## C.3. Exemples de mécanismes réactionnels

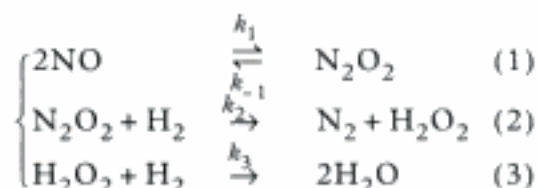
### C.3.1 – Réduction du monoxyde d'azote par le dihydrogène



Expérimentalement :  $v = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ .

1. Lorsque le mécanisme réactionnel est précisé, l'écriture de la loi cinétique à partir de l'étape cinétiquement déterminante doit permettre de retrouver la loi cinétique expérimentale et les ordres partiels par rapport aux différents réactifs.

Hinshelwood (1936) a proposé le mécanisme réactionnel<sup>1</sup> suivant pour décrire la réaction :



(1) est un équilibre rapide tel que  $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$ .

(2) est le processus cinétiquement déterminant :

$k_2 \ll k_3$ , d'où  $v = + \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$ .

(3) est un processus rapide de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .

D'où :  $v = k_2 K_1 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2] = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$ .

**La vitesse globale de la réaction est fixée par celle de l'étape cinétiquement déterminante.**

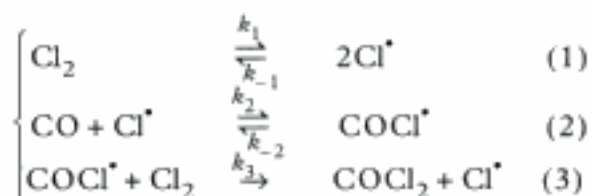
La connaissance du mécanisme réactionnel permet de déterminer l'expression de la vitesse d'une réaction en précisant les ordres par rapport à chaque réactant.

### C.3.2 – Formation du phosgène $\text{COCl}_2$



Expérimentalement :  $v = k[\text{CO}]^1[\text{Cl}_2]^{3/2}$ .

Bodenstein et Plaut ont proposé le mécanisme réactionnel suivant en 1923 :



(1) et (2) sont des équilibres rapides<sup>2</sup>, alors que (3) correspond à l'étape cinétiquement déterminante. Donc :

$$v = + \frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_3[\text{COCl}^\bullet][\text{Cl}_2]$$

Or,  $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{Cl}^\bullet]^2}{[\text{Cl}_2]}$  et  $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[\text{COCl}^\bullet]}{[\text{CO}][\text{Cl}^\bullet]}$ ,

soit  $[\text{COCl}^\bullet] = K_2[\text{CO}]\sqrt{K_1[\text{Cl}_2]}$ .

D'où :  $v = k_3 K_1^{1/2} K_2 [\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$ .

On retrouve ainsi l'expression expérimentale de la vitesse.

2. Lorsqu'une étape élémentaire correspond à un équilibre qui s'établit rapidement dans le système, alors les concentrations des réactifs et des produits satisfont à la constante d'équilibre K :



Alors  $\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ .

## D. Étude de différents types de mécanismes

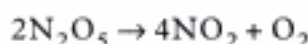
### D.1. Mécanisme en séquence ouverte (par stades)

Les réactions par stade ou à séquence ouverte sont des successions de réactions élémentaires dans lesquelles un intermédiaire réactionnel créé dans une réaction élémentaire disparaît au cours d'une autre réaction élémentaire.

Prenons l'exemple de la **décomposition du pentoxyde de diazote**  $N_2O_5$ .  $N_2O_5$  en phase gazeuse ou en solution dans un solvant organique ( $CCl_4$ ) se décompose suivant une loi cinétique de premier ordre dans un grand domaine de température et de pression (de 273 K à 423 K et de 0,04 mm de Hg à 760 mm de Hg) avec une constante de vitesse  $k$  telle que :

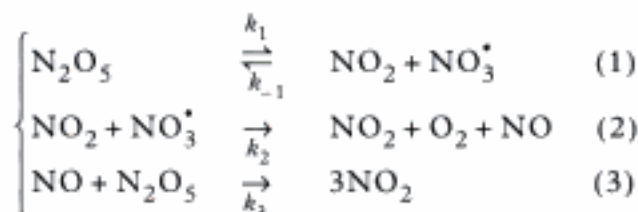
$$\log k = 13,613 - \frac{5360}{T} \quad (k \text{ en } s^{-1}).$$

Ce résultat montre que l'énergie d'activation de la réaction :



reste constante dans le domaine de la température étudiée.

Mécanisme réactionnel<sup>1</sup> proposé par Ogg (1947) :



L'étape (2) est cinétiquement déterminante (constatation expérimentale) :

$$v = + \frac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3^*].$$

AEQS à  $NO_3^*$  :

$$\frac{d[NO_3^*]}{dt} = 0 = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3^*] - k_2[NO_2][NO_3^*].$$

$$\text{D'où : } [NO_3^*] = \frac{k_1[N_2O_5]}{[NO_2](k_{-1} + k_2)} \text{ soit } v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [N_2O_5].$$

La vitesse de la réaction est bien du premier ordre par rapport à  $N_2O_5$ .

De plus,  $k_{-1} \gg k_2$  ; d'où :

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [N_2O_5].$$

#### Application 1 Relation entre les énergies d'activation

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que la vitesse de la réaction se met sous la forme

$v = k[N_2O_5]$  avec  $k = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2$ . Quelle est la relation liant l'énergie d'activation expérimentale  $E_a$  et les énergies d'activation des différentes étapes ?

...

### Solution

$k = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2$  soit  $\ln k = \ln k_1 + \ln k_2 - \ln k_{-1}$ . En dérivant chaque terme de la somme par rapport à la température, on obtient :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} + \frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT}.$$

En utilisant la relation d'Arrhénius liant  $d(\ln k)$  et  $E_a$ , on obtient :

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_{a_1}}{RT^2} + \frac{E_{a_2}}{RT^2} - \frac{E_{a_{-1}}}{RT^2} \quad \text{soit} \quad E_a = E_{a_1} - E_{a_{-1}} + E_{a_2};$$

$E_{a_1}$  et  $E_{a_{-1}}$  représentant les énergies d'activation de deux processus inverses.

$$\text{Or } \log k = 13,613 - \frac{5\,360}{T} \Rightarrow \ln k = \left(13,613 - \frac{5\,360}{T}\right) \times \ln(10) = 31,345 - \frac{12\,342}{T}.$$

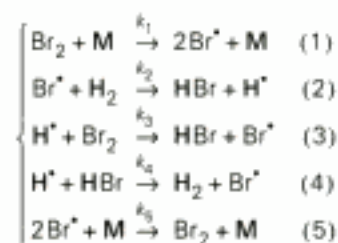
$$\text{D'où } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} = \frac{12\,342}{T^2}.$$

$$\text{On en déduit } E_a = 12\,342R = 12\,342 \times 8,314 = +102,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1. L'expression expérimentale de la vitesse montre que cette réaction est sans ordre. Au début de la réaction, ( $[HBr] \approx 0$ ), ( $v \approx k[H_2]_0[Br_2]_0^{1/2}$ ), c'est-à-dire un ordre global égal à  $\frac{3}{2}$ .

2. **Inhibiteur** : espèce qui, introduite dans le milieu réactionnel, détruit les centres actifs, ce qui entraîne la diminution de la vitesse de propagation.

### 3. Mécanisme réactionnel :



M est une molécule quelconque du milieu qui fait partie de la paroi du récipient. Cette molécule est nécessaire pour permettre la dissociation d'une molécule de dibrome ou sa formation à partir d'atomes.

On dit que M est un partenaire de choc.

## D.2. Mécanisme en séquence fermée (en chaîne)

Dans un mécanisme en séquence fermée il y a une succession de réactions élémentaires, réversibles ou non, dont certaines peuvent se répéter indépendamment de la première réaction.

Un intermédiaire réactionnel consommé dans une réaction est régénéré au cours d'une autre réaction élémentaire.

Il s'agit d'une caractéristique des réactions en chaînes.

### Études la synthèse du bromure d'hydrogène HBr.

L'équation stœchiométrique s'écrit :



Dès 1907, Bodenstein et Lind ont trouvé comme expression de la vitesse<sup>1</sup> entre 200-300 °C sous 1 bar :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{[HBr]}{m[Br_2]}} \quad \text{avec} \quad m \approx 10.$$

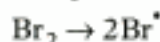
Cette équation montre que **HBr est un inhibiteur de la réaction**<sup>2</sup>.

Le mécanisme<sup>3</sup> de cette synthèse a été élucidé par Christiansen-Herzfeld et Polanyi vers 1919.

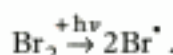
• **Toute réaction en chaîne comprend trois étapes essentielles :**

#### – Amorçage

Cette étape correspond à la formation, dans le milieu réactionnel, d'atomes de brome selon un processus thermique :



ou selon un processus photochimique :



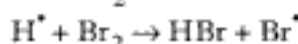
Dans ce cas, la vitesse de la réaction d'initiation est proportionnelle au flux lumineux absorbé.

### - Propagation

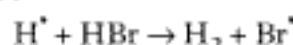
Par choc d'un atome de brome sur une molécule, il y a rupture d'une liaison et création d'un nouvel atome ; par exemple, la réaction de transfert d'activation :



suivie de :

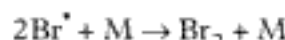


Réaction d'auto-inhibition :



Ces trois réactions se poursuivent tant que les molécules sont majoritaires dans le milieu.

### - Rupture de chaîne ou terminaison



Recombinaison de deux atomes de brome au contact d'une molécule du milieu. Cette réaction ne demande pas d'énergie d'activation.

### • Exprimons la vitesse de formation de HBr :

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}^\bullet][\text{H}_2] + k_3[\text{H}^\bullet][\text{Br}_2] - k_4[\text{HBr}][\text{H}^\bullet] .$$

Les atomes  $\text{Br}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  sont des entités particulièrement réactives, d'où :

$$\text{AEQS à } \text{H}^\bullet : \frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = k_2[\text{Br}^\bullet][\text{H}_2] - k_3[\text{H}^\bullet][\text{Br}_2] - k_4[\text{HBr}][\text{H}^\bullet] = 0 ;$$

$$\begin{aligned} \text{AEQS à } \text{Br}^\bullet : \frac{d[\text{Br}^\bullet]}{dt} = & 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_2[\text{Br}^\bullet][\text{Br}_2] + k_3[\text{H}^\bullet][\text{Br}_2] \\ & + k_4[\text{HBr}][\text{H}^\bullet] - 2k_5[\text{Br}^\bullet]^2[\text{M}] = 0 . \end{aligned}$$

En faisant la somme de ces deux relations, on obtient :

$$k_1[\text{Br}_2][\text{M}] = k_5[\text{Br}^\bullet]^2[\text{M}] .$$

Dans ce cas particulier, les processus d'amorçage et de terminaison sont à l'équilibre. Les concentrations  $[\text{Br}^\bullet]$  et  $[\text{Br}_2]$  sont reliées par :

$$[\text{Br}^\bullet] = \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} .$$

Or,  $[\text{Br}_2]$  diminue au cours du temps, donc  $[\text{Br}^\bullet]$  aussi.

On constate donc que l'AEQS est bien une approximation.

$$[\text{H}^\bullet] = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} ; \quad \text{d'où : } v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}} .$$

### Remarques :

- Cette réaction n'a pas d'ordre courant, tout au plus peut-on envisager un ordre initial égal à  $\frac{3}{2}$ .

- Contrairement aux réactions par stade, les réactions en chaîne ne comprennent pas d'étape cinétiquement déterminante.



# L'essentiel

## ✓ Les actes élémentaires

- L'équation bilan d'une réaction chimique ne représente pas toujours le déroulement de cette réaction à l'échelle moléculaire. Les **actes élémentaires** décrivent ces transformations moléculaires.
- L'ensemble des actes élémentaires dont la somme conduit à une équation bilan d'une réaction chimique est appelé un **mécanisme réactionnel**. Ils font souvent apparaître des espèces appelées **intermédiaires réactionnels** qui sont présentes dans le milieu réactionnel lors de la réaction mais qui n'apparaissent pas dans l'équation bilan.
- La **molécularité** d'une acte élémentaire est égal au nombre de particules réagissant lors de cette réaction. Pour ces réactions, et seulement pour ces réactions, l'**ordre partiel** par rapport à un réactif correspond à la **valeur absolue de son nombre stœchiométrique** qui est toujours un nombre entier.

## ✓ L'Approximation de l'État Quasi-Stationnaire (AEQS)

- Dans le cas d'intermédiaires réactionnels X à la durée de vie très brève, on peut exprimer l'hypothèse que leur concentration reste constante et que par conséquent :

$$\frac{d[X]}{dt} = 0$$

- Le seul critère d'être un intermédiaire réactionnel ne permet pas d'appliquer l'AEQS.

## ✓ L'étape cinétiquement déterminante

La vitesse de formation  $v$  d'une espèce produite par une série consécutive de réactions élémentaires est déterminée par l'étape  $i$  ayant la plus faible constante de vitesse, appelée **étape cinétiquement déterminante**. On a alors  $v = v_i$ .

## ✓ Détermination d'une équation cinétique à partir d'un mécanisme réactionnel

La connaissance des différentes étapes d'un mécanisme réactionnel permet de retrouver l'équation cinétique expérimentale avec les ordres partiels expérimentaux ; mais la réciproque est fautive, car la recherche d'un mécanisme réactionnel reste en général une opération très délicate.

## ✓ Les réactions en chaîne linéaires

Ces réactions comportent :

- une étape d'**amorçage** ;
- plusieurs étapes de **propagation** ;
- une ou plusieurs étapes de **terminaison**.

# Mise en œuvre

## Méthode n° 1

Comment écrire la vitesse d'apparition ou de disparition connaissant l'équation bilan ?

### → Savoir faire

- ① À partir de l'équation bilan d'une transformation :

$$\begin{aligned} & \nu_R R \rightarrow \nu_P P \\ & v = -\frac{1}{\nu_R} \frac{d[R]}{dt} = +\frac{1}{\nu_P} \frac{d[P]}{dt} \end{aligned}$$

- ② À partir d'acte élémentaire irréversible :

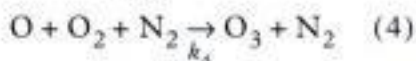
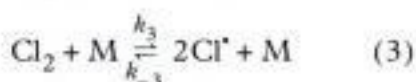
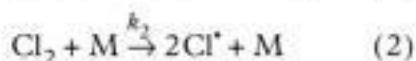
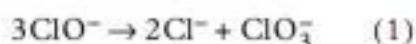
$$\begin{aligned} & A_2 + M \xrightarrow{k} 2A + M \\ & v = -\frac{d[A_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A_2][M] \end{aligned}$$

- ③ À partir d'un acte élémentaire réversible :

$$\begin{aligned} & A_2 + M \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2A + M \\ & v = -\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_2][M] - k_{-1}[A]^2[M] \\ & v = +\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_1[A_2][M] - k_{-1}[A]^2[M] \end{aligned}$$

### → Application

Exprimer les vitesses des réactions suivantes :



### Solution

①  $v_1 = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = +\frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt}$



(1) n'est pas un acte élémentaire mais une équation bilan.

②  $v_2 = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} = k_2[\text{Cl}_2][M]$ , soit  $\frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} = 2k_2[\text{Cl}_2][M]$ .



$$\textcircled{2} v_3 = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{Cl}^*]}{dt} = k_3[\text{Cl}_2][\text{M}] - k_{-3}[\text{Cl}^*]^2[\text{M}]$$

soit 
$$\frac{d[\text{Cl}^*]}{dt} = 2k_3[\text{Cl}_2][\text{M}] - 2k_{-3}[\text{Cl}^*]^2[\text{M}] .$$

$$\textcircled{2} v_4 = -\frac{d[\text{O}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = +\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_4[\text{O}][\text{O}_2][\text{N}_2] .$$

$\text{N}_2$  est un partenaire de choc : molécule du milieu au contact de laquelle se produit la transformation  $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ .

## Méthode n° 2

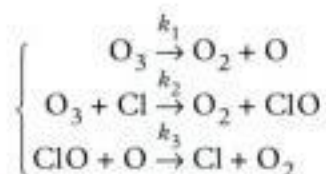
### Comment établir une équation cinétique connaissant le mécanisme réactionnel ?

#### → Savoir faire

- ① Exprimer la vitesse de disparition d'un réactif.
- ② Appliquer l'AEQS pour les intermédiaires réactionnels.
- ③ Exprimer leurs concentrations en fonction des  $k_i$  et des concentrations des réactifs et des produits.
- ④ En déduire la loi de vitesse.

#### → Application

La décomposition de l'ozone en présence d'atomes de chlore donne lieu au mécanisme réactionnel suivant :



Établir l'équation bilan et l'équation cinétique.

#### Solution

La somme de ces trois processus élémentaires conduit à l'équation bilan :



① Vitesse de disparition de l'ozone :

$$v_{\text{O}_3} = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3] + k_2[\text{O}_3][\text{Cl}] .$$

② Trois intermédiaires réactionnels apparaissent dans ce mécanisme. On peut appliquer l'AEQS à chacun.

AEQS à O :  $\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 = k_1[\text{O}_3] - k_3[\text{ClO}][\text{O}]$  (1)

AEQS à Cl :  $\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 0 = -k_2[\text{O}_3][\text{Cl}] + k_3[\text{ClO}][\text{O}]$  (2)

$$\text{AEQS à ClO : } \frac{d[\text{ClO}]}{dt} = 0 = k_2[\text{O}_3][\text{Cl}] - k_3[\text{ClO}][\text{O}] \quad (3)$$

③ En faisant la somme (1) + (2) on obtient  $k_1[\text{O}_3] = k_2[\text{O}_3][\text{Cl}]$ .

④ D'où  $v_{\text{O}_3} = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_1[\text{O}_3] \cdot 0$

Or  $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt}$ , d'où :

$$\frac{v_{\text{O}_3}}{2} = k_1[\text{O}_3] \cdot$$

Cette réaction est du **premier ordre** par rapport à l'ozone.

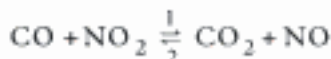


# Exercices

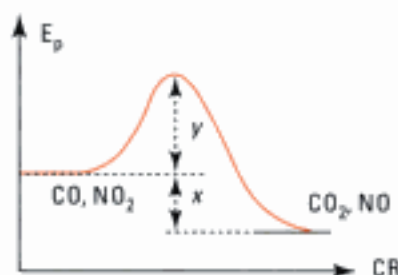
## Vrai ou faux ?

### Ex. 1

Le diagramme  $E_p$ —CR pour la réaction en phase gazeuse :



a l'allure suivante :



- L'énergie d'activation de la réaction dans le sens (2) est égale à  $(x+y)$ .
- Les deux réactions sont d'ordre global 2.
- Il s'agit d'une réaction par stade.

### Ex. 2

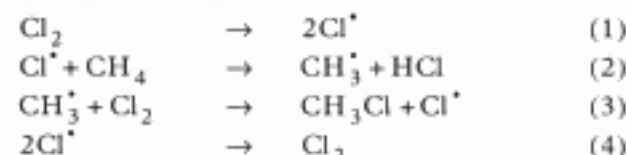
Parmi les réactions suivantes, préciser lesquelles sont des processus élémentaires :

- $\text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{OCCl}_2$  ;  $v = k[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]$ .
- $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5$  ;  $v = k[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]$ .
- $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  ;  $v = k[\text{NO}][\text{H}_2]$ .
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  ;  $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ .
- $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$  ;  $v = k[\text{NO}][\text{O}_3]$ .

## Niveau 1

### Ex. 3 Monochloration du méthane

Réalisée en phase vapeur, on peut admettre le mécanisme suivant :



- Quelle est la nature du mécanisme réactionnel proposé ?
- Quels sont les intermédiaires réactionnels ?
- Quelle est l'équation bilan de la réaction ?
- Comment expliquer la formation d'éthane dans le récipient ?
- Établir la loi de vitesse :  $v = +d[\text{CH}_3\text{Cl}]/dt$ .

### Ex. 4 Oxydation des ions $\text{Fe}^{2+}$ par les ions $\text{Co}^{3+}$

On montre expérimentalement que la constante de vitesse de la réaction  $\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  dépend du pH suivant une loi :  $k = a + \frac{b}{[\text{H}^+]}$ . Pour

justifier cela, on propose un modèle où deux mécanismes réactionnels interviennent simultanément.

Mécanisme (a) :

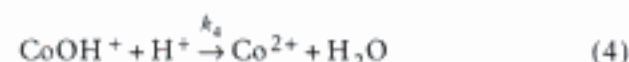
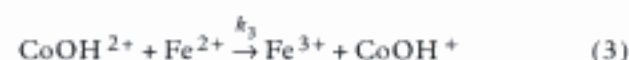


Mécanisme (b), prééquilibre rapide :



(constante d'équilibre :  $K_2$ )

Étape cinétiquement déterminante :



a) Exprimer la vitesse d'apparition des ions  $\text{Fe}^{3+}$  à partir des mécanismes (a) et (b).

b) Donner les expressions des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_3$  en fonction de  $a$ ,  $b$  et  $K_2$ .

### Ex. 5 Décomposition de $\text{H}_2\text{O}_2$ en phase vapeur

La décomposition thermique du peroxyde d'hydrogène en phase vapeur, en présence de vapeur d'eau, est une réaction du premier ordre par rapport à  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

On peut la décrire à l'aide des deux mécanismes A (étapes 1, 2, 3) et B (étapes 1, 2 et 4).



Montrer que ces deux mécanismes conduisent à la même loi de vitesse.

### Ex. 6 Choix entre deux mécanismes

La réaction de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en phase vapeur (voir exercice 6) est effectuée à 754 K avec les concentrations initiales suivantes :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_0 = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

On a déterminé les valeurs des constantes de vitesse :

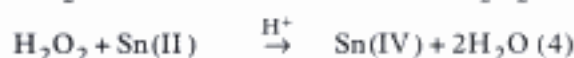
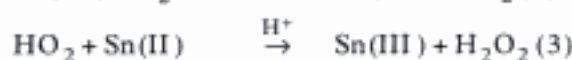
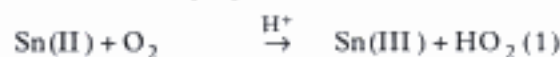
$$\begin{aligned}k_1 &= 42,9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; \\k_2 &= 3 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; \\k_3 &= 2 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; \\k_4 &= 5 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} .\end{aligned}$$

Un échantillon du système en réaction, passé au spectromètre de masse, présente une concentration stationnaire de l'espèce  $\text{HO}_2^\bullet$  inférieure à la limite de détection de  $6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Quel est le mécanisme que l'on doit retenir ?

### Ex. 7 Cinétique de l'oxydation des ions Sn(II) par $\text{O}_2$ dissous

Le mécanisme proposé est le suivant :



a) Préciser la nature de chaque étape de ce mécanisme.

b) Exprimer la vitesse de réaction :

$v = -d[\text{O}_2]/dt$ , en fonction des constantes de vitesse  $k_i$  de  $[\text{Sn(II)}]$  et  $[\text{O}_2]$ .

c) La vitesse de la réaction d'amorçage est très faible devant les vitesses des réactions de propagation. Comment se simplifie la relation précédente ?

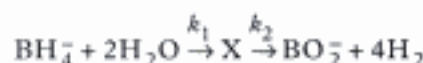
d) En considérant cette dernière expression de vitesse, donner la valeur de l'énergie d'activation apparente de la réaction en fonction des énergies d'activation des étapes concernées.

c) Sachant qu'à l'équilibre  $\tau_{\text{eq}}$  est voisin de 0,2, établir la relation :

$$\frac{2n_0 k_2 dt}{V} = \frac{d\tau}{(1-5\tau)(1+3\tau)}.$$

### Ex. 9 Réactions successives : hydrolyse de l'ion tétrahydroborate

Cette hydrolyse s'effectue dans le solvant eau selon :



$t/\text{min}$	$[\text{BH}_4^-]/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{X}/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0	1,50	0
2	1,44	16,5
2,4	1,43	16,7
5,0	1,35	16,0
10	1,23	14,6
15	1,11	13,2
20	1,00	11,9
30	0,82	10,8

a) Déterminer l'ordre de la première réaction et la valeur de  $k_1$ .

b) Déterminer  $[\text{X}(t)]$  sachant que la deuxième réaction est du premier ordre par rapport à X.

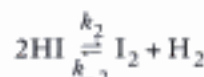
c) On trouve expérimentalement que  $[\text{X}]$  est maximale au bout de 2,4 minutes. En déduire  $k_2$ .

d) Calculer  $[\text{BO}_2^-(t)]$  ; tracer l'allure des courbes donnant  $[\text{BH}_4^-(t)]$  et  $[\text{BO}_2^-(t)]$  en fonction du temps. Conclure.

## Niveau 2

### Ex. 8 Étude cinétique de l'équilibre de dissociation de HI

La réaction d'équation bilan :



est effectuée dans un réacteur fermé de volume V, dans lequel on introduit à l'instant  $t=0$ ,  $n_0$  moles de HI. La réaction est d'ordre 2 par rapport à HI et d'ordre 1 par rapport à  $\text{H}_2$  et  $\text{I}_2$ .

Soit  $\tau(t)$  le taux de dissociation de HI.

a) Exprimer  $\tau(t)$  en fonction de  $\xi(t)$  et de  $n_0$ .

b) Donner l'équation de vitesse. On supposera que l'équation donnée traduit le mécanisme réactionnel.

## Niveau 3

### Ex. 10 Mécanisme de la décomposition du peroxyde d'hydrogène

La décomposition du peroxyde d'hydrogène est accélérée par la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . On a proposé le mécanisme suivant :

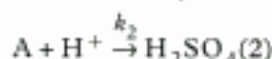
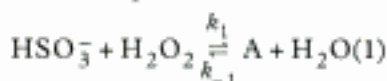


a) Quel est le bilan de ce mécanisme ? Peut-on qualifier les ions  $\text{Fe}^{2+}$  de catalyseur ? Pourquoi ?

b) Exprimer la vitesse de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction des constantes de vitesse  $k_i$  des différentes étapes élémentaires (les radicaux  $\text{OH}_2^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$  sont très réactifs et en concentration telle qu'on peut leur appliquer l'approximation des états quasi stationnaires). La réaction admet-elle un ordre ?

### Ex. 11 Oxydation des ions $\text{HSO}_3^-$ par l'eau oxygénée

La cinétique de cette réaction obéit à un mécanisme faisant intervenir 2 étapes élémentaires :



L'acide sulfurique est instantanément transformé en ion sulfate au pH considéré.

a) En considérant que A est un intermédiaire réactionnel auquel on peut appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire, établir l'expression de la vitesse de formation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en fonction des concentrations de  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}^+$ , et de  $k_1$ ,  $k_{-1}$  et  $k_2$ . La concentration de l'eau est incluse dans la constante  $k_{-1}$ .

b) Connaissant à 10 °C les valeurs de  $k_{-1}$  et  $k_2$  :

$$k_{-1} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1},$$

montrer que dans des solutions de pH voisin de 5, la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt}$$

$$v = k[\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+] \quad (3)$$

Donner l'expression de  $k$  en fonction de  $k_1$ ,  $k_{-1}$  et  $k_2$ .

Pour vérifier expérimentalement cette loi, on réalise deux séries d'expériences à 10 °C :

**1<sup>re</sup> série :** Dans une solution tampon de pH égal à 5,8 on mélange de l'eau oxygénée et de l'hydrogénosulfite de sodium ( $\text{NaHSO}_3$ ). À l'instant initial les concentrations sont celles indiquées dans le tableau. On mesure le temps (en secondes) au bout duquel il reste dans la solution une concentration en  $\text{HSO}_3^-$  égale à  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Mélange n°	1	2
$[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$
$[\text{HSO}_3^-]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$
$t/\text{s}$	82	60

**2<sup>e</sup> série :** On mesure le temps de demi-réaction par rapport à  $\text{HSO}_3^-$  en préparant les solutions constituées des mélanges suivants :

Mélange n°	3	4	5
pH tampon	5,8	5,8	5,2
$[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$
$[\text{HSO}_3^-]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$t_{1/2}/\text{s}$	17	17	4,27

c) Montrer que la première série d'expériences permet de déterminer l'ordre global de la réaction par rapport à l'ensemble des espèces  $\text{HSO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

d) Dans la seconde série d'expériences, montrer que les concentrations employées permettent d'utiliser la méthode de la dégénérescence de l'ordre et qu'on peut alors déterminer les ordres partiels par rapport à  $\text{H}_2\text{O}_2$ , à  $\text{HSO}_3^-$  puis à  $\text{H}^+$ . Ces résultats sont-ils en accord avec le mécanisme proposé ?

e) Calculer la constante de vitesse globale  $k$  à 10 °C puis à 25 °C sachant que l'énergie d'activation de la réaction, considérée comme constante entre 10 et 25 °C, est égale à  $31,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Ex. 12 Cycle de l'ozone atmosphérique

Le cycle de formation et de destruction de l'ozone  $\text{O}_3$  dans la haute atmosphère (15 km) peut être compris sur la base d'un modèle réactionnel reposant sur quatre processus élémentaires **simultanés** :



On désigne respectivement par  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  et  $n_N$  les concentrations réelles en atomes ou en molécules par  $\text{cm}^3$  de O,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{N}_2$ .

Noter que  $[\text{O}]$  et  $[\text{O}_3] \ll [\text{O}_2]$  et  $\frac{[\text{O}_2]}{[\text{N}_2]} = 0,25$ , rapport indépendant des réactions chimiques qui interviennent.

a) Quelle est la valeur de  $[\text{O}_2]$  au niveau de la mer à 300 K ?

b) Est-il fréquent de rencontrer des réactions trimoléculaires telles que celle de l'équation bilan (b) ? Pourquoi ? Quel est le rôle du diazote ?

c) Établir les lois de vitesse donnant l'évolution des dérivés de  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  par rapport au temps, en fonction des concentrations et des constantes de vitesse.

Que peut-on dire des ordres de grandeur de  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  ?



d) Les expériences de laboratoire montrent que  $j_a n_2 \ll j_c n_3$ , et que  $k_d n_3 \ll k_b n_2 n_N n_1$  et que [O] atteint sa valeur d'équilibre quasi-instantanément. En déduire l'expression de  $n_1$  en fonction de  $j_c$ ,  $n_3$ ,  $k_b$  et  $n_2$ .

e) En considérant les quatre actes élémentaires, écrire la relation donnant  $d(n_1 + n_3)/dt$  en fonction du temps.

$n_1$  atteint sa valeur d'équilibre quasi-instantanément. En déduire  $n_3(t)$ .

Montrer que  $n_3$  tend vers une valeur limite dont on donnera l'expression en fonction de  $j_a$ ,  $j_c$ ,  $k_b$ ,  $k_d$  et  $n_2$  (à  $t=0$ ,  $n_3(0)=0$ ).

Donnée :

Équation différentielle

$$\frac{dX}{dt} = B - AX^2 \Rightarrow X = \sqrt{\frac{B}{A}} \left( \frac{1 - e^{-2\sqrt{AB}t}}{1 + e^{-2\sqrt{AB}t}} \right).$$

## Indications

### Ex. 1

On suppose que l'équation bilan correspond au mécanisme réactionnel.

### Ex. 4

On ne connaît pas les ordres partiels respectifs par rapport à  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ , mais comme ces deux réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, on peut utiliser la notion d'ordre global et raisonner à partir de celui-ci.

### Ex. 5

Écrire les deux vitesses de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par les deux mécanismes ; puis appliquer l'AEQS à  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{HO}_2^\bullet$ . Vous obtenez ainsi les deux expressions de vitesse selon les deux mécanismes. Conclusion.

### Ex. 6

Seul l'un des mécanismes fournit une concentration stationnaire en  $\text{HO}_2^\bullet$ . Il s'agit du mécanisme à conserver.

### Ex. 7

Envisager un mécanisme en chaîne linéaire.

c) On peut simplifier l'un des deux termes de l'équation cinétique.

d) Écrire l'expression de la constante de vitesse globale. La dériver par rapport à la température et utiliser la relation d'Arrhénius.

### Ex. 8

a) Taux de dissociation

$$\tau(t) = \frac{\text{quantité de HI disparue}}{\text{quantité de HI initiale}}.$$

c) Lorsque l'équilibre est atteint la vitesse de la réaction est nulle.

### Ex. 9

a) Utiliser la méthode intégrale.

b) Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à  $\text{H}_2\text{O}$ .

Une équation de la forme  $a\dot{x} + bx = ce^{-dt}$  se résout :

- en calculant la solution de  $a\dot{x} + bx = 0$ , ce qui

donne  $x_0 = Ae^{-\frac{b}{a}t}$  ;

- en calculant une solution particulière de la forme  $Be^{-dt}$ , ce qui permet de déterminer B.

La solution de l'équation différentielle est alors

$x = Ae^{-\frac{b}{a}t} + Be^{-dt}$  à laquelle on applique les conditions initiales.

d) Simplifier l'expression de  $[\text{BO}_2^-(t)]$  sachant que pour tout  $t$ ,  $[X(t)] \ll [\text{BH}_4^-(t)]$ .



# Solutions des exercices

## Vrai ou faux ?

### Exercice 1

- a) **Vrai.** D'après le principe de microréversibilité, le chemin réactionnel passe par le même état de transition.  
Dans le sens (1) :  $E_{a_1} = x$  ; dans le sens (2) :  $E_{a_2} = x + y$ .
- b) **Vrai.** Si l'on suppose que l'équation bilan proposée représente le mécanisme réactionnel, alors il s'agit de deux réactions d'ordre global 2.
- c) **Faux.** Il s'agit d'un mécanisme concerté en une seule étape.

### Exercice 2

Pour un processus élémentaire, l'ordre partiel par rapport à un réactif est égal à la valeur absolue de son nombre stœchiométrique.

- a) Faux ;    b) Vrai ;    c) Faux ;    d) Vrai ;    e) Vrai.

## Exercices de Niveau 1

### Exercice 3

- a) L'atome de chlore consommé dans (2) est reformé dans (3).  
Il s'agit donc d'un **mécanisme en chaîne linéaire**, comportant un amorçage (1), deux étapes de propagation (2) et (3) et une terminaison (4).
- b) L'atome de chlore  $\text{Cl}^\bullet$  et le radical méthyle  $\text{CH}_3^\bullet$  sont des intermédiaires réactionnels.
- c) En faisant la somme (1) + (2) + (3) + (4), on obtient :



- d) La recombinaison des radicaux méthyle lors d'une terminaison fournit de l'éthane :



e)  $v = + \frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt} = k_3[\text{CH}_3^\bullet][\text{Cl}_2].$

$$\text{AEQS à } \text{CH}_3^\bullet : \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = k_2[\text{Cl}^\bullet][\text{CH}_4] - k_3[\text{CH}_3^\bullet][\text{Cl}_2] = 0.$$

$$\text{AEQS à } \text{Cl}^\bullet : \frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{Cl}^\bullet][\text{CH}_4] + k_3[\text{CH}_3^\bullet][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}^\bullet]^2 = 0.$$



$\text{Cl}^\bullet$  est produit par (1) et (3) alors qu'il est consommé par (2) et (4). Attention aux signes et aux nombres stœchiométriques !

La somme de ces deux égalités fournit :  $[\text{Cl}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \sqrt{[\text{Cl}_2]}.$

D'où :  $[\text{CH}_3^\bullet] = \frac{k_2}{k_3} \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{Cl}_2]} \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \sqrt{[\text{Cl}_2]}.$

Soit :

$$v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{CH}_4] \sqrt{[\text{Cl}_2]}.$$

#### Exercice 4

a) Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont produits dans les deux mécanismes, d'où :

$$v = + \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = k_1 [\text{Co}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{2+}] [\text{Co}(\text{OH})^{2+}].$$

Or  $K_2 = \frac{[\text{Co}(\text{OH})^{2+}] [\text{H}^+]}{[\text{Co}^{3+}]}$ , d'où :  $[\text{Co}(\text{OH})^{2+}] = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} [\text{Co}^{3+}].$



$\text{H}_2\text{O}$  n'apparaît pas dans l'expression de  $K_2$  car l'eau est en excès ( $[\text{H}_2\text{O}] = \text{cte}$ ).

On en déduit :  $v = [\text{Co}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}] \left( k + \frac{k_3 K_2}{[\text{H}^+]} \right) = k [\text{Co}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}],$

avec  $k = k_1 + \frac{k_3 K_2}{[\text{H}^+]} = a + \frac{b}{[\text{H}^+]}$

b)  $k_1 = a, \quad b = k_3 K_2 \Rightarrow k_3 = \frac{b}{K_2}.$

#### Exercice 5

• Mécanisme A(1 - 2 - 3)

$$v = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\text{HO}^\bullet] [\text{H}_2\text{O}_2].$$



$\text{HO}^\bullet$  et  $\text{HO}_2^\bullet$  sont des intermédiaires réactionnels très réactifs, on peut donc appliquer l'AEQS.

AEQS à  $\text{HO}^\bullet$  :  $\frac{d[\text{HO}^\bullet]}{dt} = 0 = 2k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}] - k_2 [\text{HO}^\bullet] [\text{H}_2\text{O}_2] - k_3 [\text{HO}^\bullet] [\text{HO}_2^\bullet] \quad (\text{a}).$

AEQS à  $\text{HO}_2^\bullet$  :  $\frac{d[\text{HO}_2^\bullet]}{dt} = 0 = k_2 [\text{HO}^\bullet] [\text{H}_2\text{O}_2] - k_3 [\text{HO}^\bullet] [\text{HO}_2^\bullet] \quad (\text{b}).$

(a) - (b) donne :

$$2k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}] - 2k_2 [\text{HO}^\bullet] [\text{H}_2\text{O}_2] = 0 \Rightarrow [\text{HO}^\bullet] = \frac{k_1}{k_2} [\text{H}_2\text{O}].$$

D'où :  $v_A = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 2k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}].$

• Mécanisme B(1 - 2 - 4)

$$v_B = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\text{HO}^\bullet] [\text{H}_2\text{O}_2] - k_4 [\text{HO}_2^\bullet]^2.$$

AEQS à  $\text{OH}^\bullet$  :  $\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = 0 = 2k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}] - k_2 [\text{OH}^\bullet] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{c}).$

AEQS à  $\text{HO}_2^\bullet$  :  $\frac{d[\text{HO}_2^\bullet]}{dt} = 0 = k_2 [\text{HO}^\bullet] [\text{H}_2\text{O}_2] - 2k_4 [\text{HO}_2^\bullet]^2 \quad (\text{d}).$

(c) + (d) donne :

$$2k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}] = 2k_4 [\text{HO}_2^\bullet]^2 \quad (\text{e}).$$

D'où :  $v_B = k_2 [\text{HO}^\bullet] [\text{H}_2\text{O}_2].$

Or, d'après (c),  $[\text{HO}^\bullet] = 2 \frac{k_1}{k_2} [\text{H}_2\text{O}]$ .

D'où : 
$$v_B = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 2k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}].$$

Les deux mécanismes conduisent à la **même loi de vitesse**.

## Exercice 6

L'égalité (b) de l'exercice 5 permet de trouver la valeur de  $[\text{HO}_2^\bullet]$  pour le mécanisme A, et l'égalité (c) permet de trouver la valeur de  $[\text{HO}_2^\bullet]$  pour le mécanisme B :

$$\begin{array}{l} \text{Mécanisme A} \\ [\text{HO}_2^\bullet] = \frac{k_2}{k_3} [\text{H}_2\text{O}_2] \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Mécanisme B} \\ [\text{HO}_2^\bullet] = \left( \frac{k_1}{k_4} [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}] \right)^{1/2} \end{array}$$

Application numérique :

$$[\text{HO}_2^\bullet] = \frac{3 \cdot 10^9}{2 \cdot 10^{10}} \times 3,2 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{HO}_2^\bullet] = \left( \frac{42,9}{5 \cdot 10^9} \times 4,8 \cdot 10^{-6} \times 6,4 \cdot 10^{-4} \right)^{1/2}$$

$$[\text{HO}_2^\bullet] = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HO}_2^\bullet] = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le mécanisme B fournit une concentration stationnaire en  $\text{HO}_2^\bullet$  à la limite de détection du spectromètre de masse : c'est donc le **mécanisme B** qui convient.

## Exercice 7

a) Il s'agit d'un mécanisme en chaîne linéaire comportant les étapes suivantes :

(1) : **amorçage**, elle crée  $\text{Sn(III)}$  ;

(5) : **terminaison** ou rupture, elle consomme  $\text{Sn(III)}$  en donnant deux espèces stables,  $\text{Sn(II)}$  et  $\text{Sn(IV)}$  ;

(2) et (3) sont des étapes de **propagation** ;

(4) doit être une étape rapide consécutive à la relation (3) et n'a pas d'influence sur la vitesse de consommation de  $\text{O}_2$ .

$$\text{b) } v = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = (k_1[\text{Sn(II)}] + k_2[\text{Sn(III)}])[\text{O}_2].$$

$\text{Sn(III)}$  est un intermédiaire réactionnel à la durée de vie très brève : sa vitesse de formation dans l'étape d'amorçage est égale à sa vitesse de disparition dans l'étape de terminaison. On a donc :

$$k_1[\text{Sn(II)}][\text{O}_2] = 2k_5[\text{Sn(III)}]^2.$$

$$\text{D'où : } [\text{Sn(III)}] = \left( \frac{k_1}{2k_5} \right)^{1/2} [\text{Sn(II)}]^{1/2} [\text{O}_2]^{1/2}.$$

 On aurait retrouvé le même résultat en écrivant l'AEQS à  $\text{Sn(III)}$  et  $\text{HO}_2^\bullet$ .

$$\text{On en déduit : } v = k_1[\text{Sn(II)}][\text{O}_2] + k_2 \left( \frac{k_1}{2k_5} \right)^{1/2} [\text{Sn(II)}]^{1/2} [\text{O}_2]^{3/2}.$$

c) Si  $v_1 \ll v_2$ , on a  $k_1[\text{Sn(II)}] \ll k_2[\text{Sn(III)}]$ , avec  $[\text{Sn(III)}] = \text{cte}$  (AEQS), d'où :

$$v = k_2 \left( \frac{k_1}{2k_5} \right)^{1/2} [\text{Sn(II)}]^{1/2} [\text{O}_2]^{1/2}.$$

La vitesse globale de la réaction est d'**ordre 1/2** par rapport à  $\text{Sn(II)}$  et d'**ordre 3/2** par rapport à  $\text{O}_2$ .

d) Soit  $k = k_2 \left( \frac{k_1}{2k_5} \right)^{1/2}$ .

On a  $\ln k = \ln k_2 + \frac{1}{2} (\ln k_1 - \ln k_5 - \ln 2) \Rightarrow \frac{d \ln k}{dt} = \frac{d \ln k_2}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d \ln k_1}{dt} - \frac{1}{2} \frac{d \ln k_5}{dt}$ .

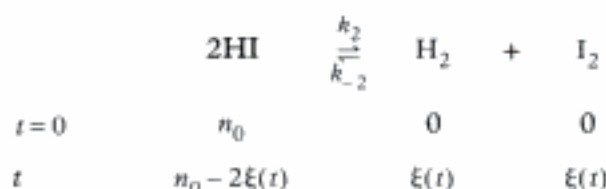
Or d'après la relation d'Arrhénius  $\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$ , d'où :

$$E_a = E_{a_2} + \frac{1}{2} (E_{a_1} - E_{a_5}).$$

## Exercices de Niveau 2

### Exercice 8

a) Effectuons le bilan matière de la réaction :



On a donc  $\tau(t) = \frac{\text{quantité de HI disparue}}{\text{quantité de HI initiale}} = \frac{2\xi(t)}{n_0}$ .

D'où le bilan à la date  $t$  :

$$n_{\text{HI}} = n_0(1 - \tau) ; \quad n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = n_0 \frac{\tau}{2}.$$

On en déduit :  $[\text{HI}] = \frac{n_0}{V} (1 - \tau) ; [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{n_0}{V} \frac{\tau}{2}$ .

b) Loi de vitesse :  $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = + \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$

En supposant que l'équation bilan traduit le mécanisme de la réaction :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_2[\text{HI}]^2 - k_{-2}[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

Or  $\frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{d\left(\frac{n_0}{V} (1 - \tau)\right)}{dt} = \frac{n_0}{V} \frac{d(1 - \tau)}{dt} = -\frac{n_0}{V} \frac{d\tau}{dt}$ .

D'où :  $v = \frac{n_0}{2V} \frac{d\tau}{dt} = k_2 \frac{n_0^2}{V^2} (1 - \tau)^2 - k_{-2} \frac{n_0^2}{4V^2} \tau^2 ;$

soit 
$$\frac{d\tau}{\left[ (1 - \tau)^2 - \frac{k_{-2}}{4k_2} \tau^2 \right]} = \frac{2n_0}{V} k_2 dt.$$

c) Détermination du rapport  $\frac{k_{-2}}{4k_2}$  :

 Lorsque  $\tau_{\text{eq}}$  est atteint, la vitesse de la réaction est nulle, donc :  $(1 - \tau_{\text{eq}})^2 = \frac{k_{-2}}{4k_2} \tau_{\text{eq}}^2$ .

Avec  $\tau_{\text{eq}} = 0,2$  ;  $\frac{k_{-2}}{4k_2} = \frac{(1 - 0,2)^2}{0,2^2} = 16$ .





Les réactions (2) et (-2) sont toutes deux d'ordre 2,  $k_2$  et  $k_{-2}$  ont donc la même unité et leur rapport est sans unité.

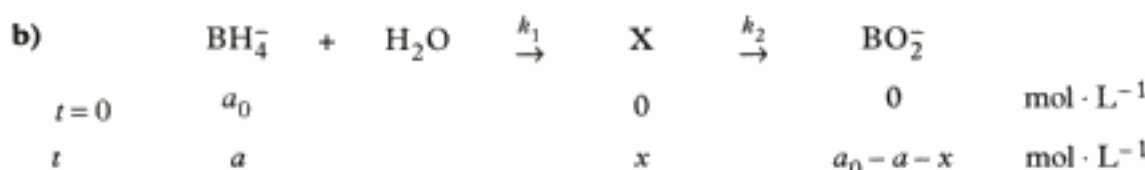
L'équation différentielle s'écrit alors :

$$\frac{d\tau}{(1-\tau)^2 - (4\tau)^2} = \frac{d\tau}{(1-5\tau)(1+3\tau)} = \frac{2n_0}{V} k_2 dt.$$

## Exercice 9

- a)  $v = -\frac{d[\text{BH}_4^-]}{dt} = k_1[\text{BH}_4^-]^{\alpha_1}$  ; il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au solvant eau.

On peut postuler un ordre  $\alpha_1 = 1$  et le vérifier par une analyse de régression linéaire de  $\ln [\text{BH}_4^-(t)]$  en fonction de  $t$ . On trouve une droite de pente  $-k_1$  avec un coefficient de corrélation  $r = 0,9998 \Rightarrow k_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . La première réaction est d'ordre 1 par rapport à  $\text{BH}_4^-$ .



On est à V constant et il y a conservation de la matière, d'où  $[\text{BH}_4^-(t)] + [\text{X}(t)] + [\text{BO}_2^-(t)] = a_0$  et donc  $[\text{BO}_2^-(t)] = a_0 - [\text{BH}_4^-(t)] - [\text{X}(t)] = a_0 - a - x$ .

Pour écrire la vitesse d'apparition de X, il faut tenir compte du fait que X provient de  $\text{BH}_4^-$  et

se décompose en  $\text{BO}_2^-$  :  $\frac{d[\text{X}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1 a - k_2 x$ .

D'après le a),  $v = k_1 a = -\frac{da}{dt}$ , en intégrant on obtient  $\ln \frac{a}{a_0} = -k_1 t \Rightarrow a = a_0 e^{-k_1 t}$ .

Loi de vitesse :  $\frac{dx}{dt} + k_2 x = k_1 a_0 e^{-k_1 t}$ .

Forme intégrée :  $\frac{dx}{dt} + k_2 x = 0 \Rightarrow x_0 = A e^{-k_2 t}$

$$\frac{d(\text{Be}^{-k_1 t})}{dt} + k_2 \text{Be}^{-k_1 t} = k_1 a_0 e^{-k_1 t} \Rightarrow B = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1}$$

D'où  $x = A e^{-k_2 t} + \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}$ .

À  $t = 0$ ,  $x = 0 \Rightarrow A = -\frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1}$ .

On en déduit  $x = \frac{a_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$ .

- c) La concentration de X passe par un maximum.

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_1} = 0 \Rightarrow t_1 = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

d'où avec  $k_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  et  $t_1 = 2,4 \text{ min}$  :  $k_2 = 1,92 \text{ min}^{-1}$ .

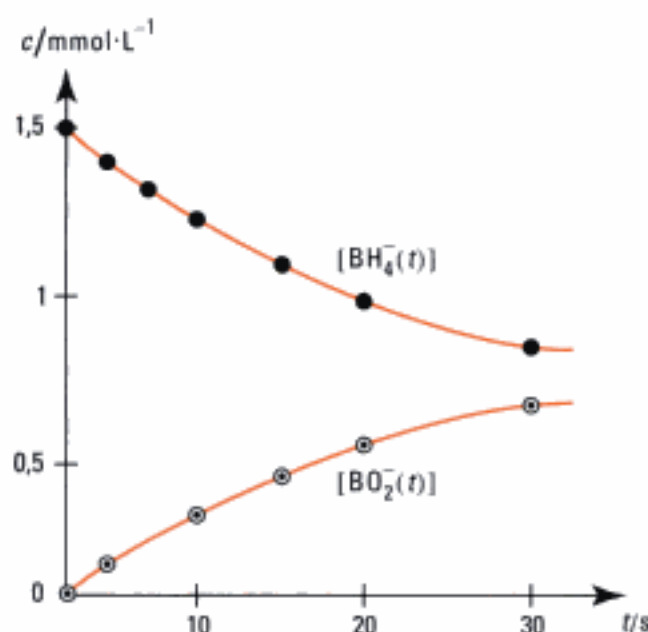
- d) Pour tout  $t$  :  $a_0 = [\text{BH}_4^-(t)] + [\text{X}(t)] + [\text{BO}_2^-(t)] = a + x + [\text{BO}_2^-(t)]$   
d'où :

$$[\text{BO}_2^-(t)] = a_0 \left( 1 + \frac{1}{k_2 - k_1} [k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}] \right).$$

Pour tout  $t$ , la concentration en X est très faible devant celle de  $\text{BH}_4^-$ .  
Donc :

$$[\text{BO}_2^-(t)] \approx a_0 - a = a_0 [1 - e^{-k_1 t}]$$

$$[\text{BO}_2^-(t)] \approx 1,5 \cdot 10^{-3} - [\text{BH}_4^-(t)]$$



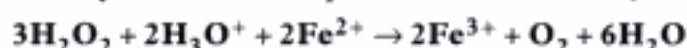
La concentration en espèce X reste très faible au cours du temps et pratiquement constante.

## Exercices de Niveau 3

### Exercice 10

- a) Un mécanisme réactionnel est une suite de réactions élémentaires se produisant réellement entre les différentes molécules, il fait souvent apparaître des intermédiaires réactionnels instables, qui ne sont pas écrits dans le bilan de la réaction.

Pour déterminer l'équation bilan il suffit de faire la somme des différentes réactions élémentaires et de tenir compte du fait que la réaction se produit en milieu acide, on obtient :



Un catalyseur est un corps qui augmente la vitesse d'évolution d'une réaction sans en modifier le bilan ni apparaître dans l'équation de la réaction.

Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ne sont pas un catalyseur, en effet ils sont oxydés à l'état d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et interviennent dans l'équation bilan, alors que la caractéristique d'un catalyseur est justement de ne pas apparaître dans l'équation bilan.

- b) Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{HO}_2^\bullet$  sont très réactifs, leurs concentrations restent toujours très faibles dans le milieu et on peut leur appliquer l'approximation de l'état stationnaire.

Expression de la vitesse de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_2[\text{OH}^\bullet][\text{H}_2\text{O}_2] + k_3[\text{HO}_2^\bullet][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{AEQS à } \text{OH}^\bullet : \frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = 0 &= k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{OH}^\bullet][\text{H}_2\text{O}_2] \\ &+ k_3[\text{HO}_2^\bullet][\text{H}_2\text{O}_2] - k_4[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^\bullet] \quad (2) \end{aligned}$$

$$\text{AEQS à } \text{HO}_2^\bullet : \frac{d[\text{HO}_2^\bullet]}{dt} = 0 = k_2[\text{OH}^\bullet][\text{H}_2\text{O}_2] - k_3[\text{HO}_2^\bullet][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (3)$$

$$\text{En faisant la somme (2) + (3) : } [\text{OH}^\bullet] = \frac{k_1}{k_4} [\text{H}_2\text{O}_2].$$

À cause de (3), (1) s'écrit :  $v = k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] + 2k_2[\text{OH}^\bullet][\text{H}_2\text{O}_2]$ , soit :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] + 2 \frac{k_1 k_2}{k_4} [\text{H}_2\text{O}_2]^2.$$

Cette réaction n'admet pas d'ordre, cependant si la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  reste faible, on peut admettre que la réaction est d'ordre 2 par rapport à  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



La vitesse exprimée est la vitesse de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la vitesse de la réaction est égale à  $\frac{v}{3}$ .

## Exercice 11

$$\text{a) } v = +\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_2[\text{A}][\text{H}^+].$$

$$\text{AEQS à A : } \frac{d[\text{A}]}{dt} = 0 = k_1[\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{-1}[\text{A}] - k_2[\text{A}][\text{H}^+]$$

$$\text{d'où } [\text{A}] = \frac{k_1[\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{H}^+]}$$

$$\text{soit } v = +\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = +\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]}{k_{-1} + k_2[\text{H}^+]}$$

$$\text{b) À pH voisin de 5, } [\text{H}^+] \approx 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{ d'où } k_2[\text{H}^+] \approx 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

donc

$$k_2[\text{H}^+] \ll k_{-1}.$$

$$v \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]. \quad \text{Donc } k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.$$

$$\text{c) Dans la première série d'expériences, } [\text{HSO}_3^-]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = c_0 ;$$

$$\text{au bout du temps } t : [\text{HSO}_3^-]_t = [\text{H}_2\text{O}_2]_t = c_0 - x.$$

Le pH est fixé, il peut rentrer dans la constante de vitesse, car  $[\text{H}^+] \approx \text{cte}$  :  $k' = k[\text{H}^+]_0^{\gamma}$ .

$$\text{Équation cinétique : } \frac{dx}{dt} = k'(c_0 - x)^{\alpha + \beta} = k'(c_0 - x)^n$$

en désignant par  $\alpha$  et  $\beta$  les ordres partiels par rapport à  $\text{HSO}_3^-$  et à  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

$$\frac{dx}{dt} = k'(c_0 - x)^n \text{ s'intègre en } \frac{1}{(c_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} = (n-1)k't.$$

Au bout des temps  $t$  et  $t'$ , les deux concentrations  $c_0 - x$  et  $c'_0 - x'$  sont toutes deux égales à  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , d'où :

$$\frac{\frac{1}{(c_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}}}{\frac{1}{(c'_0 - x')^{n-1}} - \frac{1}{c_0'^{n-1}}} = \frac{t}{t'}$$

Application numérique :

On postule un ordre  $n = 2$ , le terme de gauche s'écrit

$$\frac{\frac{1}{8 \cdot 10^{-5}} - \frac{1}{1,1 \cdot 10^{-4}}}{\frac{1}{8 \cdot 10^{-5}} - \frac{1}{10^{-4}}} = 1,363 \quad \text{avec} \quad \frac{t}{t'} = \frac{82}{60} = 1,366.$$

En postulant  $n = 3$ , on obtient à gauche 1,308 alors que  $\frac{t}{t'}$  est toujours égal à 1,366.

L'ordre global de la réaction par rapport à  $\text{HSO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  est bien égal à 2, en accord avec le mécanisme réactionnel.

- d) Dans les mélanges 3 et 4, on peut considérer qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

D'où :  $v = k''[\text{HSO}_3^-] \quad \text{avec} \quad k'' = k[\text{H}^+]_0^\gamma [\text{H}_2\text{O}_2]_0$



Pour une réaction d'ordre 1, la constante de vitesse  $k''$  et le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  sont liés par la relation :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k''}$$

Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration en  $\text{HSO}_3^-$ , la réaction est d'ordre 1 par rapport à  $\text{HSO}_3^-$  et donc d'ordre  $(2 - 1) = 1$  par rapport à  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Donc pour deux tampons différents, nous avons, à  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  et  $[\text{HSO}_3^-]$  constantes :

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \frac{k[\text{H}^+]_0^\gamma [\text{H}_2\text{O}_2]_0}{k[\text{H}^+]_0'^\gamma [\text{H}_2\text{O}_2]_0}, \quad \text{d'où} \quad \frac{17}{4,27} = \left(\frac{10^{-5,2}}{10^{-5,8}}\right)^\gamma \Rightarrow \gamma = 1.$$

On retrouve ainsi les ordres obtenus dans le mécanisme réactionnel.

- e)  $k'' = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 4,077 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \quad \text{avec} \quad k'' = k[\text{H}^+]_0 [\text{H}_2\text{O}_2]_0$

d'où  $k = \frac{4,077 \cdot 10^{-2}}{10^{-5,8} \times 10^{-3}} = 2,57 \cdot 10^7 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$



$k''$  est en  $\text{s}^{-1}$  donc  $k$  est en  $\frac{[\text{s}^{-1}]}{[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]}$ , soit des  $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui correspond à une réaction d'ordre global égal à 3.

Utilisation de la relation d'Arrhénius sous forme intégrée :  $\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$

d'où avec  $T_1 = 283 \text{ K} \quad k(T_1) = 2,57 \cdot 10^7 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$

$T_2 = 298 \text{ K} \quad E_a = 31,7 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$k(298 \text{ K}) = 5,1 \cdot 10^7 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$

## Exercice 12

- a) Application de la loi des gaz parfaits :

$$p_{\text{O}_2} V = n_{\text{O}_2} RT \Rightarrow [\text{O}_2] = \frac{p_{\text{O}_2}}{RT}.$$





Il y a 20 % d'oxygène dans l'air et au niveau de la mer  $p = 1,013 \cdot 10^5$  bars, d'où  $p_{O_2} \approx \frac{1}{5} \cdot 10^5$  bars.

Application numérique :

$$[O_2] = \frac{1}{5} \cdot 10^5 \times \frac{1}{8,31 \times 300} = 8,02 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 4,8 \cdot 10^{24} \text{ molécules} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$[O_2] = 4,8 \cdot 10^{18} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

- b) La probabilité d'une collision entre trois molécules est extrêmement faible, les réactions trimoléculaires sont donc rares.

Le diazote est un partenaire de choc : molécule de milieu au contact de laquelle se produit la réaction  $O + O_2 \rightarrow O_3$ .  $N_2$  est présent en grande concentration et ne réagit pas.

- c) Chaque réaction est un acte élémentaire ;

ordre partiel = |nombre stœchiométrique|.

$$\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = 2j_a n_2 - k_b n_1 n_2 n_N + j_c n_3 - k_d n_1 n_3 & (1) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{dn_2}{dt} = -j_a n_2 - k_b n_1 n_2 n_N + j_c n_3 + 2k_d n_1 n_3 & (2) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{dn_3}{dt} = k_b n_1 n_2 n_N - j_c n_3 - k_d n_1 n_3 & (3) \end{cases}$$

Comme le suggère l'énoncé, les concentrations en espèces très réactives O et  $O_3$  sont **très faibles** par rapport à  $[O_2]$  et  $[N_2]$ .

Les deux concentrations  $n_1$  et  $n_3$  peuvent être considérées comme constantes.

- d) Compte tenu des approximations expérimentales, il reste dans l'expression de  $\frac{dn_1}{dt}$  deux termes.

$$\frac{dn_1}{dt} = 0 = j_c n_3 - k_b n_1 n_2 n_N \Rightarrow n_1 = \frac{j_c n_3}{k_b n_2 n_N} = \frac{j_c n_3}{4k_b n_2^2}.$$

e)  $\frac{d(n_1 + n_3)}{dt} = \frac{dn_1}{dt} + \frac{dn_3}{dt} = 2j_a n_2 - 2k_d n_1 n_3.$

Or  $n_1$  atteint rapidement sa valeur d'équilibre, donc  $\frac{dn_1}{dt} = 0$ .

$$\frac{dn_3}{dt} = 2j_a n_2 - 2k_d n_1 n_3 = 2j_a n_2 - \frac{k_d j_c}{2k_b n_2^2} n_3^2.$$

On obtient ainsi l'équation différentielle  $\frac{dn_3}{dt} = 2j_a n_2 - \frac{k_d j_c}{2k_b n_2^2} n_3^2$ , du type  $\frac{dX}{dt} = B - AX^2$  avec

$B = 2j_a n_2$  et  $A = \frac{k_d j_c}{2k_b n_2^2}$ , d'où :

$$n_3(t) = 2 \sqrt{\frac{j_a k_b n_2^3}{j_c k_d}} \cdot \frac{1 - \exp\left(-2 \sqrt{\frac{j_a j_c k_d}{k_b n_2}} t\right)}{1 + \exp\left(-2 \sqrt{\frac{j_a j_c k_d}{k_b n_2}} t\right)}.$$

Lorsque  $t \rightarrow \infty$  :

$$n_3 \rightarrow 2 \sqrt{\frac{j_a k_b n_2^3}{j_c k_d}}.$$

# Partie 3

## *Réactions en solution aqueuse*

### Plan de la partie 3

**Chapitre 4 :** Réactions acide-base, de complexation et de précipitation . . . . . 87

**Chapitre 5 :** Les réactions d'oxydoréduction . . . . . 119



# Réactions acide-base, de complexation et de précipitation

## Introduction

Nous avons abordé, en classe de terminale S, les réactions acide-base sous l'aspect d'un échange de protons entre un acide et une base. À cette occasion, la constante d'acidité  $K_a$  a été introduite. Nous allons nous intéresser dans ce chapitre d'une part aux réactions acide-base, mais aussi au transfert d'un ion négatif ou d'une molécule dans les couples ion métallique-complexe, le phénomène de précipitation étant un cas particulier d'un complexe non miscible à la phase aqueuse.

### Plan du chapitre 4

<b>A. Évolution d'un système chimique</b>	88
1. Le quotient de réaction $Q_r$	88
2. La constante d'équilibre $K^0(T)$	88
3. Sens d'évolution d'un système en réaction chimique	88
<b>B. Équilibres acido-basiques</b>	89
1. Couple acide-base	89
2. La relation de Guldberg et Waage : la constante d'acidité $K_a$	89
3. Domaines de prédominance	91
<b>C. Équilibres de complexation</b>	93
1. Couple ion métallique-complexe	93
2. Les constantes d'équilibre	94
3. Domaines de prédominance	96
<b>D. Équilibres de précipitation</b>	97
1. Critère d'évolution	97
2. Le produit de solubilité $K_s(T)$	98
3. Domaines de prédominance et d'existence	98
<b>Méthodes</b>	
L'essentiel ; mise en œuvre	102
<b>Énoncés des exercices</b>	107
<b>Indications</b>	109
<b>Solutions des exercices</b>	110



# A. Évolution d'un système chimique

Vers quel état final tend un système en réaction chimique ? La réponse à cette question a déjà été donnée en classe de terminale S, mais nous allons, dans ce paragraphe, reprendre les principaux résultats.

## A.1. Le quotient de réaction $Q_r$

### A.1.1 – Expression du quotient de réaction $Q_r$

Quel que soit l'état d'avancement du système en réaction chimique, on peut définir un **quotient de réaction  $Q_r$**  à l'aide de la relation suivante :

$$Q_r = \prod_B a_B^{\nu_B}$$

1. B représente n'importe quelle espèce du milieu réactionnel.

$a_B$  : activité de l'espèce B<sup>1</sup> **hors équilibre** (sans unité).

$\nu_B$  : nombre stœchiométrique de l'espèce B.

$\nu_B > 0$  pour les produits de la réaction.

$\nu_B < 0$  pour les réactifs.

### A.1.2 – Expression de l'activité $a_B$

- Si B est un ion hydraté :

$$a_B = \frac{c_B}{c^0} \quad \left| \begin{array}{l} c_B \text{ concentration de l'ion B (mol} \cdot \text{L}^{-1}) \\ c^0 \text{ concentration molaire de référence (mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{array} \right.$$

- Si B est une espèce moléculaire en solution aqueuse :  $a_B = \frac{c_B}{c^0}$ .
- Pour le solvant eau :  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ .
- Pour une espèce non miscible à la solution  $a_B = 1$ .

## A.2. La constante d'équilibre $K^0(T)$

### Propriété 1

Lorsque le système chimique a atteint un état d'équilibre<sup>2</sup>, les concentrations des différents réactifs et produits n'évoluent pas au cours du temps : elles ont atteint leurs valeurs d'équilibre, alors :

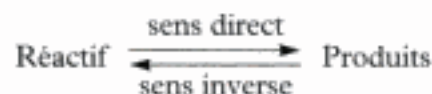
$$Q_{r, \text{eq}} = K^0(T) = \prod_B a_{B, \text{eq}}^{\nu_B}$$

2. Dans le cas des solutions aqueuses, les équilibres sont atteints en moins d'une nanoseconde (1 ns).

La valeur de la constante  $K^0(T)$ , valeur du quotient de réaction lorsque l'équilibre est atteint ne dépend que de la température. Elle est indépendante de l'avancement de la réaction à l'équilibre.

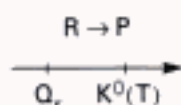
## A.3. Sens d'évolution d'un système en réaction chimique

Une transformation chimique qui se produit dans un système correspond à une réaction se traduisant par l'équation-bilan :

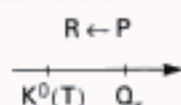


1. Ce résultat sera démontré en 2<sup>e</sup> année.

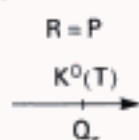
2. Évolution dans le sens direct :



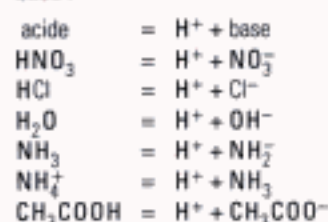
3. Évolution dans le sens inverse :



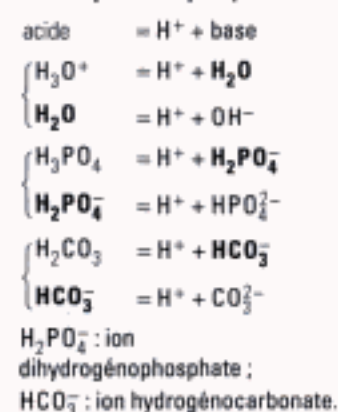
4. Équilibre :



5. Exemples de couples acide-base :



6. Exemples d'ampholytes :



Nous admettrons le résultat suivant<sup>1</sup> :

- Lorsque le quotient de réaction est inférieur à la constante d'équilibre ( $Q_r < K^0(T)$  ou  $\frac{K^0(T)}{Q_r} > 1$ ) le système évolue dans le sens direct<sup>2</sup>.
- Lorsque le quotient de réaction est supérieur à la constante d'équilibre ( $Q_r > K^0(T)$  ou  $\frac{K^0(T)}{Q_r} < 1$ ) le système évolue dans le sens inverse<sup>3</sup>.
- Lorsque le quotient de réaction est égale à la constante d'équilibre ( $Q_r = K^0(T)$ ) le système a atteint un **état d'équilibre**<sup>4</sup>.

## B. Équilibre acido-basique

### B.1. Couple acide-base

Cette notion, déjà envisagée en classe de terminale S, recouvre la notion de donneur et d'accepteur de protons.

#### Définition 1

Selon Brønsted-Lowry (1923), un **acide** est une espèce chimique capable de céder un proton H<sup>+</sup> en donnant naissance à sa **base** conjuguée :



L'acide est un donneur de protons, la base est un accepteur de protons.

Cette définition est valable quelle que soit la nature du milieu dans lequel est placé ce couple acide-base<sup>5</sup>.

Certaines espèces pouvant être à la fois donneur et accepteur de protons sont dites des **amphotères** ou **ampholytes**<sup>6</sup>.

### B.2. La relation de Guldberg et Waage : la constante d'acidité K<sub>a</sub>

Nous allons envisager des solutions aqueuses contenant le couple acide-base considéré. L'eau étant capable de donner lieu à un transfert de protons, la mise en solution d'une des entités du couple doit satisfaire à sa définition :

#### Propriété 2

• **L'acide en solution cède un proton**, l'eau joue le rôle de base car le proton libre n'existe pas en solution aqueuse ; il se passe donc les deux réactions :



Bilan :



• **La base en solution capte un proton**, l'eau joue le rôle d'acide selon la réaction :



Bilan :



Dans les deux cas, il s'agit d'une réaction de transfert de protons entre deux couples acide-base ou donneur-accepteur, l'eau jouant un rôle d'ampholyte. Dans le cas où la mise en solution de A ou de B conduit à un équilibre chimique, c'est-à-dire qu'il reste des espèces A ou B n'ayant pas réagi, on peut écrire une constante d'équilibre, on dit alors que le couple A/B constitue un couple A/B faible.

Nous avons vu que lorsque l'équilibre est atteint,  $Q_r$  prend une valeur constante, appelée constante  $K^0(T)$  ne dépendant que de la température :

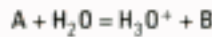
$$Q_{r, \text{eq}} = K^0(T) = \prod_B a_{B, \text{eq}}^{\nu_B}$$

Cette égalité traduit la relation de Guldberg et Waage.

Pour la mise en solution d'un acide faible, on parlera de constante d'acidité  $K_a$ .

### 1. Rappel :

Pour la mise en solution d'un acide faible :



On définit le taux d'avancement

$$\text{final de la réaction par } \tau = \frac{\xi_f}{\xi_{\text{max}}},$$

avec  $\xi_f$  l'avancement final, et  $\xi_{\text{max}}$  l'avancement maximal.

À l'équilibre :

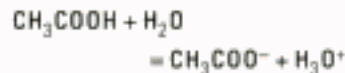
$$K_a = \frac{\tau^2 [A]_i}{1 - \tau}$$

avec  $[A]_i$  la concentration initiale en acide faible.

Plus la constante d'équilibre est élevée, plus l'avancement de la réaction est élevé.

2. À la place de la notation  $c_A$ , on peut écrire  $[A]$ .

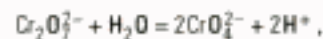
### 3. Exemples d'expression de $K_a$



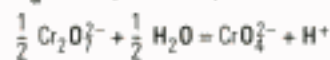
$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]c^0}$$

La constante d'acidité doit correspondre à l'échange de 1 proton.

Pour la réaction :



on ne peut pas définir une constante d'acidité ; en revanche  $K_a$  correspond à l'équilibre :



$$K_a = \frac{[CrO_4^{2-}][H^+]}{[Cr_2O_7^{2-}]^{1/2} (c^0)^{3/2}}$$

### Définition 2

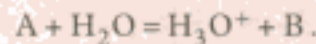
Utilisée pour caractériser l'équilibre obtenu lors de la mise en solution d'un **acide faible**, la constante d'équilibre  $K^0(T)$  est notée  **$K_a(T)$  : constante d'acidité**.

## B.2.1 – Cas des monoacides-monobases faibles

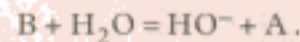
### Définition 3

Les acides et les bases partiellement ionisés en solution aqueuse sont dits **faibles**. Le taux d'avancement final de la réaction avec l'eau est compris entre 0 et 1 :

Pour un acide faible A :



Pour une base faible B :



Pour l'équilibre :  $A + H_2O = B + H_3O^+$  :

$$K_1^0(T) = \frac{a_B a_{H_3O^+}}{a_A a_{H_2O}}.$$

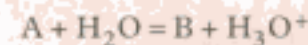
Nous avons précisé précédemment les différentes expressions des activités.

Pour des solutions suffisamment diluées,  $c_B < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on prend :

$$a_A \approx \frac{c_A}{c^0} ; \quad a_B \approx \frac{c_B}{c^0} ; \quad a_{H_3O^+} \approx \frac{c_{H_3O^+}}{c^0} \quad \text{et} \quad a_{H_2O} = 1.$$

### Propriété 3

Pour un monoacide faible A :



$$K_1^0(T) = K_a = \frac{c_B c_{H_3O^+}}{c_A c^0}.$$

Ainsi définie, cette constante  $K_a^3$  est sans dimension, les différentes concentrations des espèces à l'équilibre sont exprimées en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ainsi que  $c^0$ , concentration de référence égale à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , cette concentration étant en général omise dans l'écriture de  $K_a$ .

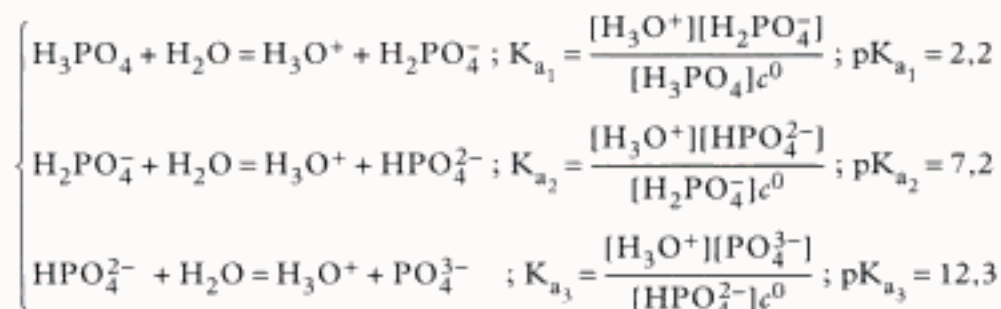


**Définition 4**

Le  $pK_a$  d'un couple acide-base est défini par  $pK_a = -\log_{10} K_a$ .

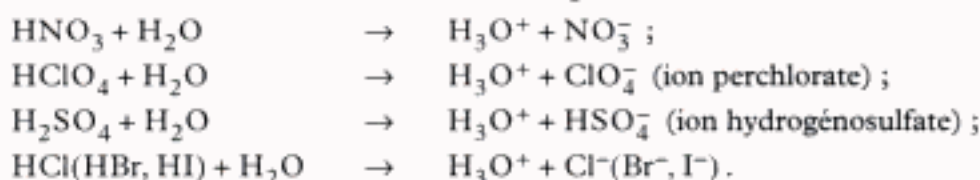
**B.2.2 – Cas des polyacides-polybases faibles**

On définit autant de constantes d'acidités qu'il y a de protons transférables : cas de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ .

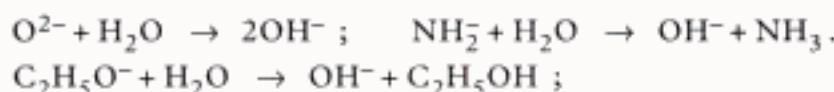
**B.2.3 – Cas où le transfert de protons est total**

**On ne peut pas écrire de constante d'équilibre<sup>1</sup>** car il manque une entité du couple A/B qui est totalement ionisée.

• **Acides totalement ionisés en solution aqueuse<sup>2</sup>** :



• **Bases donnant une réaction totale avec l'eau<sup>3</sup>** :

**Définition 5**

Les **acides et les bases** totalement ionisés en solution aqueuse (**réaction totale** avec l'eau) sont dits **forts**.

Le taux d'avancement final de la réaction avec l'eau est égal à 1 :

Pour un acide fort A :



Pour une base forte B :

**B.3. Domaines de prédominance****Propriété 4**

On peut transformer l'expression donnant la constante d'acidité  $K_a$  d'un couple acide-base en faisant intervenir le **pH<sup>4</sup>** de la solution défini par :

$$pH = -\log_{10} a_{H_3O^+} = -\log_{10} \left( \frac{c_{H_3O^+}}{c^0} \right)$$

$$K_a = \frac{c_B}{c_A} \times \frac{c_{H_3O^+}}{c^0} ; \quad \log K_a = \log \left( \frac{c_B}{c_A} \right) + \log \left( \frac{c_{H_3O^+}}{c^0} \right)$$

soit 
$$pH = pK_a + \log \left( \frac{c_B}{c_A} \right).$$

1. On ne peut écrire une constante d'acidité  $K_a$  que lorsque la base et l'acide sont en équilibre. Pour un acide fort ou une base forte, il n'y a pas de constante d'acidité.

2.  $H_3O^+$  est l'acide le plus fort dans l'eau.

3. L'ion hydroxyde  $OH^-$  est la base la plus forte dans l'eau.

4. On peut de manière analogue définir  $pOH = -\log [OH^-]$  lié à pH par la relation  $pH + pOH = 14$ .



On peut définir ainsi des domaines de prédominance de l'acide A et de la base B :

– domaine de prédominance de l'acide A :

$$c_A > c_B, \text{ soit : } \text{pH} < \text{pK}_a ;$$

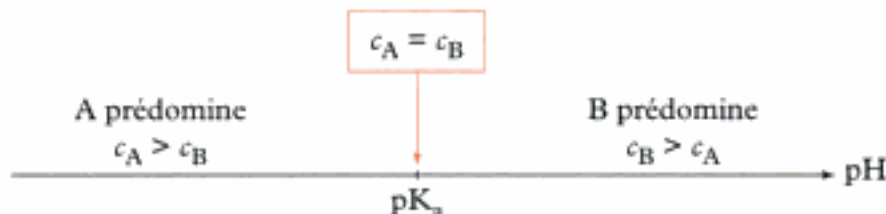
– domaine de prédominance de la base B :

$$c_B > c_A, \text{ soit : } \text{pH} > \text{pK}_a ;$$

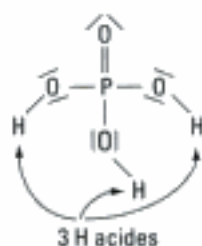
– A et B sont à la même concentration :

$$c_A = c_B, \text{ soit : } \text{pH} = \text{pK}_a .$$

### Diagramme de prédominance d'un couple A/B

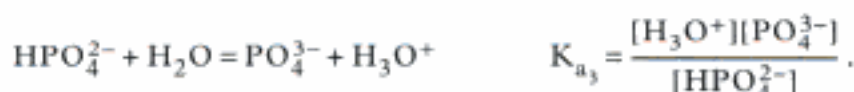
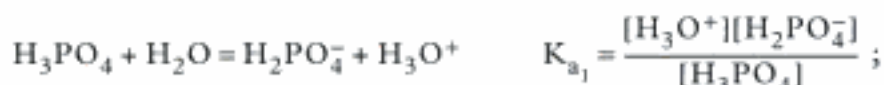


#### 1. $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



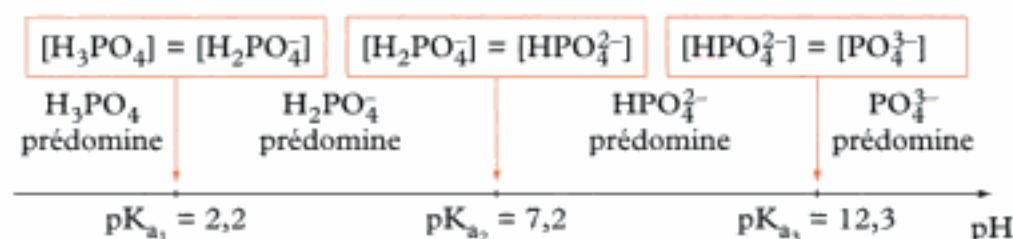
**Cas d'un polyacide** : exemple de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  !.

Il s'agit d'une molécule capable de libérer 3 protons selon les équilibres successifs :



avec  $\text{pK}_{a_1} = 2,2$ ,  $\text{pK}_{a_2} = 7,2$  et  $\text{pK}_{a_3} = 12,3$ .

On trace ainsi le diagramme de prédominance des différentes espèces phosphorées en fonction du pH :



#### Application 1 Calcul de concentrations

Une solution d'acide phosphorique de  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est additionnée de soude concentrée, sans variation de volume, jusqu'à  $\text{pH} = 9,5$ .

Déterminer les concentrations de toutes les espèces phosphorées.

#### Solution

La diagramme de prédominance montre qu'à  $\text{pH} = 9,5$ , l'ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  prédomine. Donc :

$$[\text{HPO}_4^{2-}] \approx 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

On obtient les autres concentrations en utilisant les expressions des différentes constantes.

...

À partir de  $K_{a_3}$  :

$$[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{HPO}_4^{2-}] \frac{K_{a_3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 0,1 \times \frac{10^{-12,3}}{10^{-9,5}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

À partir de  $K_{a_2}$  :

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}] \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} = 0,1 \times \frac{10^{-9,5}}{10^{-7,2}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

À partir de  $K_{a_1}$  :

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_1}} = 5 \cdot 10^{-4} \times \frac{10^{-9,5}}{10^{-2,2}} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

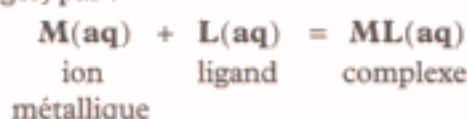
## C. Équilibres de complexation

### C.1. Couple ion métallique-complexe

#### C.1.1 – Définition

##### Définition 6

Un **complexe** est le résultat de la réaction entre un **ion métallique** (ayant des orbitales vides) et un **ligand L** (ayant une ou plusieurs paires électroniques libres). On peut schématiser l'équation bilan, sans se préoccuper des charges, par :



L'ion métallique est un accepteur de ligand, le complexe est un donneur de ligand. On définit ainsi un nouveau couple :  $\text{M}/\text{ML}$ .

1. Quelques ions métalliques accepteurs :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  ...

M et ML sont solubles en solution aqueuse, on pourra donc définir leurs activités  $a_{\text{M}}$  et  $a_{\text{ML}}$  puis leurs concentrations  $c_{\text{M}}$  et  $c_{\text{ML}}$ .

Les ions métalliques formant des complexes sont essentiellement des cations métalliques<sup>1</sup> disposant d'orbitales vacantes. En solution aqueuse, le cation est complexé par des molécules d'eau, il est présent sous forme d'**aquacomplexe**  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$ .

Nous omettons ces molécules d'eau dans l'écriture de l'ion  $\text{M}^{m+}(\text{aq})$  ou plus simplement M.

#### C.1.2 – Nature du ligand L

##### • Ligand anionique

Les ions halogénures  $[\text{X}]^-$ , thiocyanate  $\text{SCN}^-$ , thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , hydrogénosulfate (hydrogénosulfite)  $\text{HSO}_4^-$  ( $\text{HSO}_3^-$ ), hydroxyde  $\text{OH}^-$ , cyanure  $\text{CN}^-$ , sulfure  $\text{S}^{2-}$ , hydrogénosulfure  $\text{HS}^-$  sont des ligands anioniques.

##### • Ligand neutre

L'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , les amines  $\text{RNH}_2$  sont des ligands neutres.

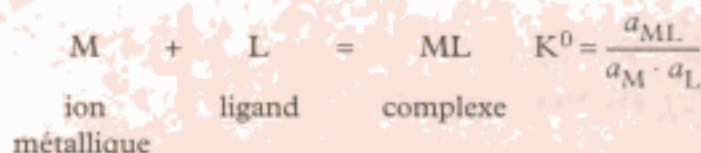
1. Pour des raisons de simplification d'écriture, nous omettons volontairement les charges (éventuelles) des différentes espèces.

2. Si  $K_f$  est élevé, le complexe est stable, alors :  $K_d = \frac{1}{K_f}$  est petit et  $pK_d$  est élevé.

## C.2. Les constantes d'équilibre

### C.2.1 – Réaction de formation d'un complexe ML<sup>1</sup>

#### Propriété 5



La constante de formation  $K_f$  du complexe s'écrit, en omettant  $c^0$  :

$$K_f = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} ; \quad pK_f = -\log K_f.$$

La constante de dissociation  $K_d$  du complexe, liée à la réaction



s'écrit :

$$K_d = \frac{[\text{M}][\text{L}]}{[\text{ML}]} = \frac{1}{K_f} ; \quad pK_d = -\log K_d.$$

**Conséquence :**

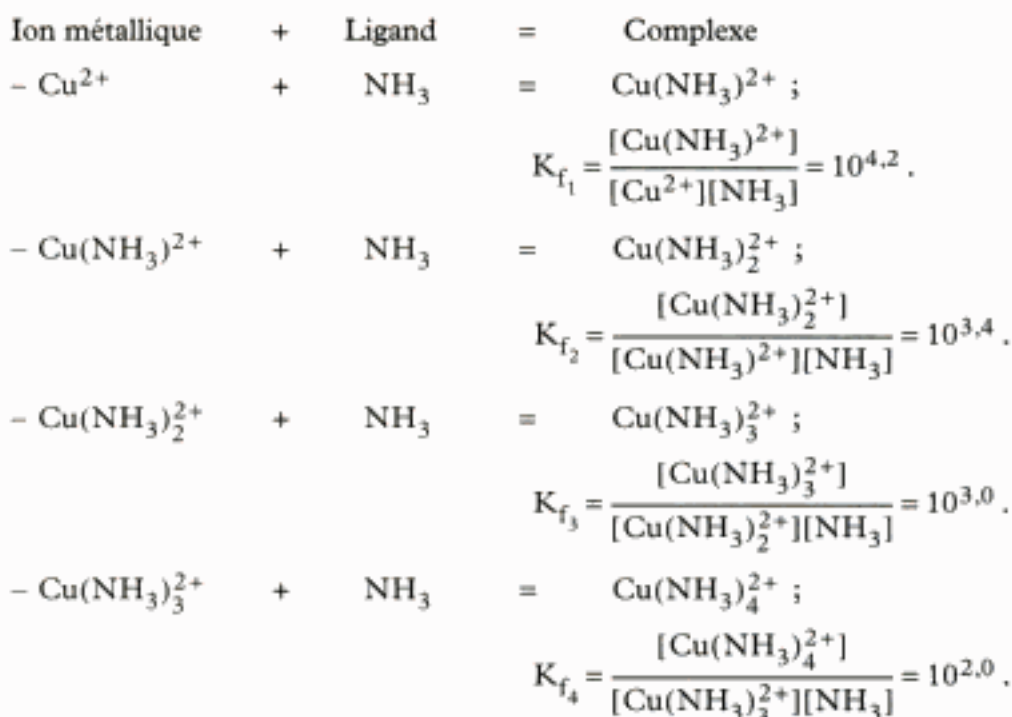
Plus la constante  $K_f$  est élevée et plus le complexe est stable, alors  $K_d$  est petit.<sup>2</sup>

*Exemples :*

- $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})^{2+} ; K_f = 125 ; K_d = 8 \cdot 10^{-3} ; pK_d = 2,1 .$
- $\text{Fe}^{3+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow \text{FeY}^- ; K_f = 1,26 \cdot 10^{25} ; K_d = 7,9 \cdot 10^{-26} ; pK_d = 25,1 .$

### C.2.2 – Formation de complexes successifs

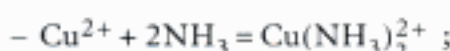
Par exemple, l'addition d'ammoniac à une solution aqueuse d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  se traduit, en dehors de la formation d'un précipité de  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ , par la formation dans la solution de complexes amminés successifs :



1. Constantes globales de formation de quelques complexes :

Réaction : $\log \beta_i$
$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ; $\log \beta_2 = 7,03$ .
$\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ; $\log \beta_2 = 13,20$ .
$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- = \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ; $\log \beta_2 = 21,00$ .
$\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ; $\log \beta_4 = 7,00$ .
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ; $\log \beta_4 = 12,60$ .
$\text{Cu}^+ + 4\text{CN}^- = \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ; $\log \beta_4 = 27,3$ .
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- = \text{HgI}_4^{2-}$ ; $\log \beta_4 = 29,8$ .
$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- = \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ; $\log \beta_4 = 22,0$ .
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^- = \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ; $\log \beta_4 = 17,9$ .
$\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ; $\log \beta_6 = 4,75$ .
$\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^- = \text{FeF}_6^{3-}$ ; $\log \beta_6 = 15,3$ .
$\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- = \text{AlF}_6^{3-}$ ; $\log \beta_6 = 19,85$ .

À la place de ces étapes successives, on peut définir des **constantes globales de formation**  $\beta$  :



$$\beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2} = K_{f_1} K_{f_2} = 10^{7,6}.$$



$$\beta_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^3} = K_{f_1} K_{f_2} K_{f_3} = 10^{10,6}.$$



$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = K_{f_1} K_{f_2} K_{f_3} K_{f_4} = 10^{12,6}.$$

$\log \beta_i$  est obtenu en faisant la somme des  $\log K_{f_i}$  relatifs aux complexes successifs :

$$\log \beta_4 = \sum_{i=1}^4 \log K_{f_i} = 4,20 + 3,40 + 3,00 + 2,00 = 12,60.$$

#### Propriété 6

Soit la formation de complexes successifs :



On peut résumer ces étapes successives par :



En généralisant, pour la formation d'un complexe  $\text{ML}_n$  :

$$\text{M} + n\text{L} = \text{ML}_n ; \quad \beta_n = \prod_{i=1}^n K_{f_i} ; \quad \log \beta_n = \sum_{i=1}^n \text{p}K_{d_i}.$$

$\beta$  : constante globale de formation.

$K_f$  : constante de formation.

Le ligand ammoniac  $\text{NH}_3$  forme des complexes stables avec de nombreux cations métalliques :

$\text{ML}_{n-1} + \text{L} = \text{ML}_n ; \quad K_{f_n} = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]}$					
	Cation				
	$\text{Ag}^+$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
$\log K_{f_1}$	3,20	4,20	2,27	2,05	2,75
$\log K_{f_2}$	3,83	3,40	2,34	1,57	2,20
$\log K_{f_3}$		3,00	2,40	0,99	1,69
$\log K_{f_4}$		2,00	2,05	0,70	1,15
$\log K_{f_5}$				0,12	0,71
$\log K_{f_6}$				-0,68	-0,01



## C.3. Domaines de prédominance

On va définir pour les couples ion métallique-complexes successifs des domaines de prédominance en fonction de  $pL = -\log [L]$ .

### C.3.1 – Cas d'un couple M/ML

La particule échangée est le ligand L :

$$M + L = ML \quad K_f = \frac{[ML]}{[M][L]} \text{ et } K_d = \frac{[M][L]}{[ML]},$$

$$\log K_f = \log \frac{[ML]}{[M]} - \log [L],$$

soit en posant  $pL = -\log [L]$  et  $\log K_f = \log \frac{1}{K_d} = -\log K_d = pK_d$  :

$$pL = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]}$$

À une valeur du rapport  $\frac{[M]}{[ML]}$  correspond une valeur de  $pL$ .

Il faut remarquer l'analogie de la formule :

$$pL = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]},$$

avec la formule du paragraphe B.3. :

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]} \quad 1.$$

1. Dans un cas, la particule échangée est  $H^+$ , dans l'autre le ligand L avec :

Base B	Acide A
Ion M	Complexe ML

Domaine de prédominance de M :  $[M] > [ML] \Rightarrow pL > pK_d$ .

Domaine de prédominance de ML :  $[ML] > [M] \Rightarrow pL < pK_d$ .

#### Diagramme de prédominance d'un couple M/ML



### C.3.2 – Cas de complexes successifs

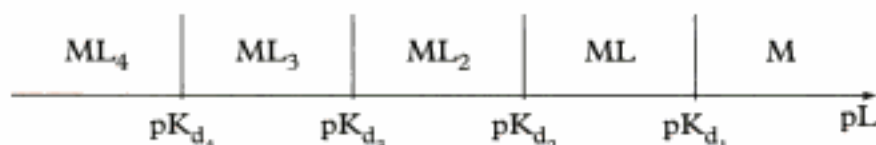
Nous avons affaire à plusieurs couples du type :

$M/ML, K_{f_1}$  ;  $ML/ML_2, K_{f_2}$  ; ...  $ML_{n-1}/ML_n, K_{f_n}$ .

On peut aussi caractériser chaque couple par son  $pK_d$ .

Dans la mesure où  $pK_{d,n} < pK_{d,n-1}$ , on peut définir un domaine de prédominance pour chaque complexe.

#### Diagramme de prédominance de complexes successifs



## D. Équilibres de précipitation

### D.1. Critère d'évolution

Lors du mélange de deux solutions contenant des ions susceptibles de former un précipité, deux situations peuvent se rencontrer :

- Le mélange des deux solutions ne donne pas lieu à la formation d'un précipité.
- Il y a formation d'un précipité lors du mélange des deux solutions.

Prenons un cas concret : les ions  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  et  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  peuvent former un précipité de chlorure d'argent  $\text{AgCl}(\text{s})$  selon la réaction d'équation bilan :



Lorsque les ions  $\text{Ag}^+(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  et le solide  $\text{AgCl}$  sont en présence, on peut écrire l'équilibre hétérogène<sup>1</sup> :



Cet équilibre est caractérisée par une constante  $K^0(\text{T})$ .

$$K^0(\text{T}) = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} \approx \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{(c^0)^2}, \text{ car AgCl est un solide}^2.$$

Le produit des concentrations à l'équilibre  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  est appelé le **produit de solubilité** (il ne dépend que de T) :

$$K_s(\text{T}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Lorsque nous mélangeons les solutions d'ions  $\text{Ag}^+$  et d'ions  $\text{Cl}^-$ , on peut calculer le **quotient de réaction initial**  $Q_{r,i} = [\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i$ .

Deux situations sont alors possibles :

- $Q_{r,i} < K_s(\text{T}) \Rightarrow$  il n'y a pas précipitation.
- $Q_{r,i} > K_s(\text{T}) \Rightarrow$  il y a précipitation.

Lorsqu'il y a formation du précipité, les concentrations des ions évoluent jusqu'à ce que le quotient de réaction, à l'équilibre, soit égal à  $K_s$ .

Exemples :

- On mélange 10 mL d'ions  $\text{Ag}^+$  à  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 10 mL d'ions  $\text{Cl}^-$  à  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ .

$$[\text{Ag}^+]_i = 10^{-5} \times \frac{10}{20} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{Cl}^-]_i = 10^{-5} \times \frac{10}{20} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$Q_{r,i} = [\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i = 5 \cdot 10^{-6} \times 5 \cdot 10^{-6} = 2,5 \cdot 10^{-11} < 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

$Q_{r,i} < K_s$  : il n'y a **pas formation de  $\text{AgCl}(\text{s})$** <sup>3</sup>.

- On mélange 10 mL d'ions  $\text{Ag}^+$  à  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 10 mL d'ions  $\text{Cl}^-$  à  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$[\text{Ag}^+]_i = 10^{-5} \times \frac{10}{20} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

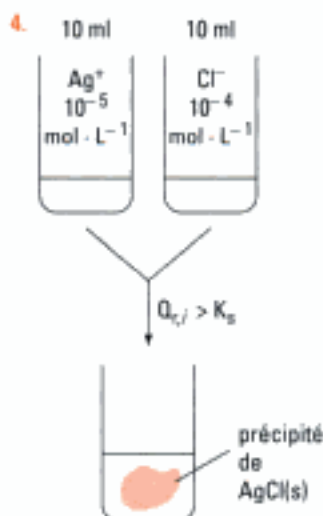
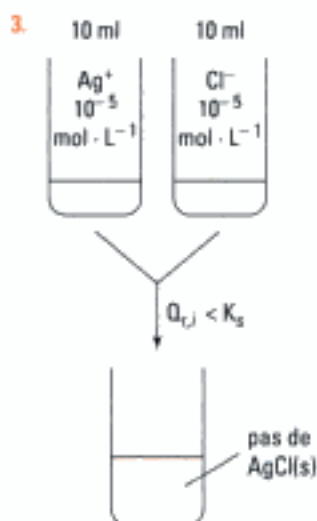
$$[\text{Cl}^-]_i = 10^{-4} \times \frac{10}{20} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$Q_{r,i} = [\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i = 5 \cdot 10^{-6} \times 5 \cdot 10^{-5} = 2,5 \cdot 10^{-10} > 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

$Q_{r,i} > K_s$  : il y a **formation d'un précipité de  $\text{AgCl}(\text{s})$** <sup>4</sup>.

1. L'équilibre est hétérogène car il y a une phase solide et une phase aqueuse.

2. Pour tout solide B,  $a_B = 1$ .



On peut généraliser ce critère d'évolution :

#### Propriété 7

Lorsque deux ions  $C^{m+}$  et  $A^{n-}$  sont susceptibles de former un précipité  $C_nA_m$ , on commence par calculer le quotient de réaction  $Q_{r,i}$  associé à la réaction :



$$Q_{r,i} = [C_{(aq)}^{m+}]^n [A_{(aq)}^{n-}]^m.$$

Dans cette expression les différentes concentrations sont celles obtenues **immédiatement après le mélange** des deux solutions, l'une contenant le cation  $C_{(aq)}^{m+}$  et l'autre contenant l'anion  $A_{(aq)}^{n-}$ .

On compare ensuite  $Q_{r,i}$  au **produit de solubilité**  $K_s(T)$  du sel peu soluble  $C_nA_m$  :

$$K_s(T) = [C_{(aq)}^{m+}]_{\text{eq}}^n [A_{(aq)}^{n-}]_{\text{eq}}^m.$$

$Q_{r,i} < K_s(T)$  : pas de formation de précipité.

$Q_{r,i} > K_s(T)$  : formation de **cristaux de**  $C_nA_m$ .

1. Les concentrations des ions apparaissant dans l'expression d'un produit de solubilité sont des concentrations **à l'équilibre**, lorsque le solide est en équilibre avec les ions qui le constituent.

## D.2. Le produit de solubilité $K_s(T)$

Tout sel peu soluble est caractérisé par un produit de solubilité<sup>1</sup> (voir le tableau 1).

À la place de  $K_s$  on utilise aussi  $pK_s = -\log K_s$ .

Réaction ; $pK_s$	Réaction ; $pK_s$
$AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$ ; $pK_s = 9,8$ .	$Fe(OH)_3(s) = Fe^{3+} + 3OH^-$ ; $pK_s = 37,4$ .
$AgI(s) = Ag^+ + I^-$ ; $pK_s = 16,1$ .	$FePO_4(s) = Fe^{3+} + PO_4^{3-}$ ; $pK_s = 21,9$ .
$Cu(SCN)_2(s) = Cu^{2+} + 2SCN^-$ ; $pK_s = 14,3$	$Hg_2Cl_2(s) = Hg_2^{2+} + 2Cl^-$ ; $pK_s = 17,9$ .
$CaCO_3(s) = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ ; $pK_s = 8,3$ .	$PbSO_4(s) = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ ; $pK_s = 7,8$ .

Tableau 1 – Produit de solubilité ( $pK_s$ ) de quelques précipités.

## D.3. Domaines de prédominance et d'existence

### D.3.1 – Cas des précipités simples

Envisageons la formation du sel peu soluble  $CA$  à partir du cation  $C^+$  et de l'anion  $A^-$ .

On ajoute dans la solution du cation  $C^+$  à la concentration initiale  $c_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  une solution concentrée de l'anion  $A^-$ , pour pouvoir négliger la dilution.

Tant que le quotient de réaction initial  $Q_{r,i} = [C^+]_i [A^-]_i$  reste inférieur à  $K_s(CA)$  il n'y a pas précipitation.

**Lorsque le premier grain de  $CA(s)$  apparaît, le quotient de réaction est égal à  $K_s$** , la concentration en cation  $C^+$  est toujours égale à  $c_0$ , la concentration en anion  $A^-$  est égale à  $[A^-]_{\text{lim}}$ , telle que  $c_0 [A^-]_{\text{lim}} = K_s$ .

Soit  $\log c_0 + \log [A^-]_{\text{lim}} = \log K_s$ .

En posant  $pA = -\log [A^-]$  et  $pK_s = -\log K_s$ , on obtient ainsi la valeur limite de  $pA$  correspondant à la précipitation :

$$pA_{\text{lim}} = pK_s + \log c_0$$

#### Propriété 8

Soit le mélange d'une solution de cations  $C^+$  à la concentration initiale  $c_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et d'une solution concentrée d'anions  $A^-$ . Lorsque le premier grain de  $CA(s)$  apparaît, le quotient de réaction est égal à  $K_s$  et la concentration en anion  $A^-$  est égale à  $[A^-]_{\text{lim}}$ , telle que :

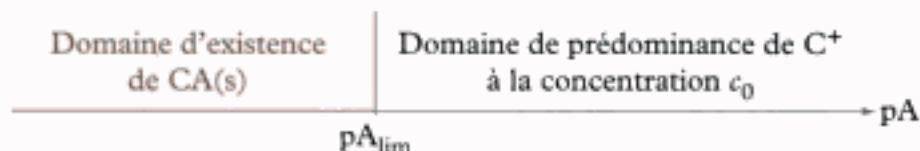
$$c_0[A^-]_{\text{lim}} = K_s.$$

$$pA_{\text{lim}} = pK_s + \log c_0.$$

- $pA > pA_{\text{lim}}$  : pas de précipité ; **domaine de prédominance** de  $C^+$ .
- $pA \leq pA_{\text{lim}}$  : **domaine d'existence** du précipité  $CA(s)$ .

On peut donc déterminer les domaines de prédominance du cation  $C^+$  et d'existence du précipité.

#### Diagramme relatif au couple ion $C^+$ /précipité $CA(s)$



#### Application 2 Précipitation d'hydroxydes

a) Sur un axe gradué en  $pOH$ , positionner les domaines de prédominance des ions  $Co^{2+}$  et  $Co^{3+}$  et d'existence des précipités  $Co(OH)_2(s)$  et  $Co(OH)_3(s)$ .

Données :  $c_i = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $pK_{s_1}[Co(OH)_2] = 14,8$  ;  $pK_{s_2}[Co(OH)_3] = 44,5$ .

b) Quelles sont les valeurs des concentrations en ion  $Co^{2+}$  et  $Co^{3+}$  à  $pH = 4$  ?

#### Solution

a) Pour l'équilibre hétérogène  $Co(OH)_2(s) = Co^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$  :

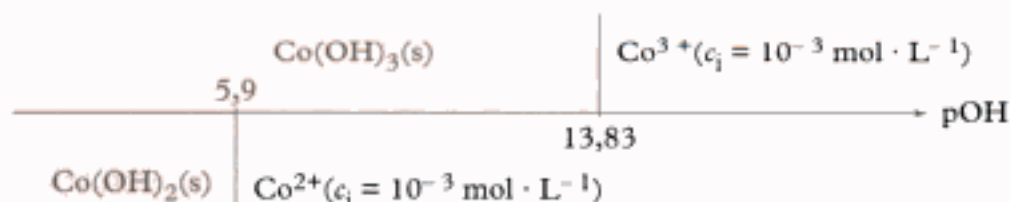
$$K_{s_1} = [Co^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-14,8}.$$

Quand le premier cristal de  $Co(OH)_2(s)$  apparaît,  $[Co^{2+}]$  est encore égale à  $c_i$ .

$$\log K_{s_1} = \log c_i + 2 \log [OH^-]_{\text{lim}} \Rightarrow (pOH)_{\text{lim}} = 5,9.$$

Le même raisonnement appliqué à l'équilibre hétérogène :

$Co(OH)_3(s) = Co^{3+}(aq) + 3OH^-(aq)$  conduit à  $(pOH)_{\text{lim}} = 13,83$ .



b) Si  $pH = 4$ , alors  $pOH = 14 - pH = 10$ .

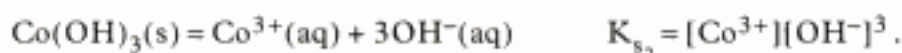
Le schéma précédent montre que l'hydroxyde de cobalt (II) n'a pas encore précipité donc :

$$[Co^{2+}] = c_i = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

En revanche, la valeur  $pOH = 10$  appartient au domaine d'existence du solide  $Co(OH)_3$ .



On peut donc utiliser l'expression du produit de solubilité associé à l'équilibre hétérogène :



$$\text{pOH} = 10 \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et}$$

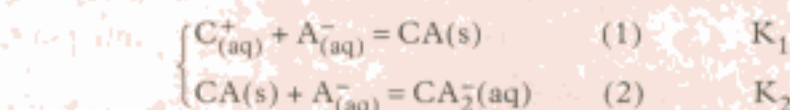
$$[\text{Co}^{3+}] = \frac{K_{s_2}}{[\text{OH}^{-}]^3} = \frac{10^{-44,5}}{(10^{-10})^3} = 3,2 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

### D.3.2 – Cas des précipités amphotères

#### Propriété 9

La réaction entre le cation métallique  $\text{C}_{(\text{aq})}^{+}$  et l'anion  $\text{A}_{(\text{aq})}^{-}$  peut donner lieu à la formation du précipité  $\text{CA}(\text{s})$ , mais ce précipité peut aussi se redissoudre par formation d'un complexe soluble  $\text{CA}_2^{-}(\text{aq})$  <sup>1</sup>.

On a ainsi les deux réactions successives :



On peut caractériser le couple  $\text{C}_{(\text{aq})}^{+}/\text{CA}(\text{s})$  par le produit de solubilité  $K_s$ , la formation du complexe  $\text{CA}_2^{-}(\text{aq})$  peut être caractérisée par la constante globale de formation  $\beta_2 = \frac{[\text{CA}_2^{-}]}{[\text{C}^{+}][\text{A}^{-}]^2}$ .

Quelles sont alors les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  ?

La réaction (1) correspond à la formation du précipité  $\text{CA}(\text{s})$  à partir de ses ions, donc  $K_1 = \frac{1}{K_s}$ .

$K_2 = \frac{[\text{CA}_2^{-}(\text{aq})]}{[\text{A}_{(\text{aq})}^{-}]}$ , soit en multipliant le numérateur et le dénominateur par  $[\text{C}^{+}][\text{A}^{-}]$ ,  $K_2$  devient :

$$K_2 = \frac{[\text{CA}_2^{-}][\text{C}^{+}][\text{A}^{-}]}{[\text{C}^{+}][\text{A}^{-}]^2} = \beta_2 K_s.$$

Nous allons déterminer les domaines de prédominance des ions  $\text{C}^{+}(\text{aq})$  et  $\text{CA}_2^{-}(\text{aq})$  ainsi que le domaine d'existence du solide  $\text{CA}(\text{s})$  lors de l'addition d'une solution concentrée de  $\text{A}^{-}$  dans une solution de  $\text{C}^{+}$  à  $c_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , en négligeant la dilution.

• Apparition du 1<sup>er</sup> cristal de  $\text{CA}(\text{s})$ .

Le produit de solubilité  $K_s$  est vérifié :  $c_0[\text{A}^{-}]_{1, \text{lim}} = K_s$

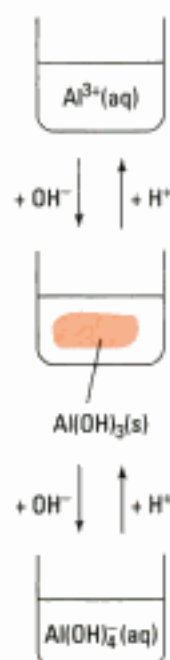
$$(\text{pA})_{1, \text{lim}} = \text{p}K_s + \log c_0.$$

• Disparition du dernier cristal de  $\text{CA}(\text{s})$ .

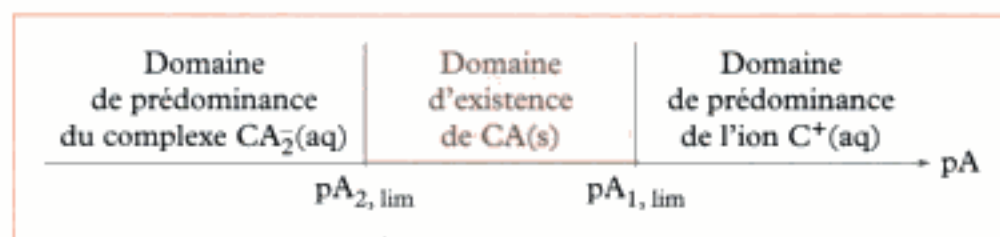
Pratiquement  $[\text{CA}_2^{-}(\text{aq})] = c_0$ , d'où  $K_2 = \beta_2 K_s = \frac{c_0}{[\text{A}^{-}]_{2, \text{lim}}}$ .

$$(\text{pA})_{2, \text{lim}} = \log \beta_2 - \text{p}K_s - \log c_0.$$

1. L'hydroxyde d'aluminium est amphotère :



D'où le diagramme :



### Application 3 Réactions entre les ions $Ag^+$ et les ions cyanure $CN^-$

L'ion  $Ag^+$  donne avec les ions cyanure  $CN^-$  un précipité  $AgCN(s)$ ,  $pK_s = 15,9$ , et un complexe soluble  $Ag(CN)_2^-$ ,  $\beta_2 = 10^{21}$ .

En déduire les limites du domaine d'existence de  $AgCN(s)$  lorsque l'on part d'une solution de  $Ag^+$  à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### Solution

L'addition d'ions cyanure dans une solution d'ions  $Ag^+$  donne lieu aux deux réactions successives :

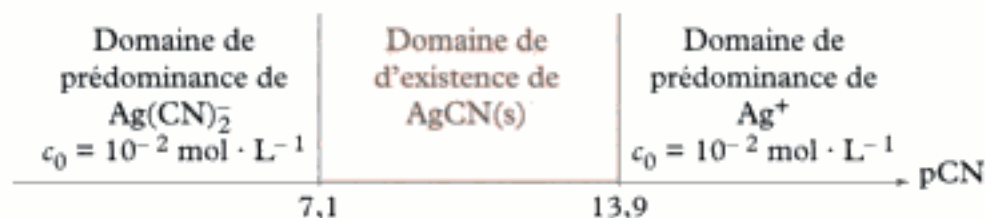


- Début de précipitation de  $AgCN(s)$

$$K_s = c_i[CN^-] = 10^{-15,9} ; \quad [CN^-] = \frac{10^{-15,9}}{10^{-2}} = 10^{-13,9} ; \quad (pCN)_{1, \text{lim}} = 13,9 .$$

- Disparition exacte du précipité  $\Rightarrow [Ag(CN)_2^-] = c_i$

$$K_2 = \frac{c_i}{[CN^-]} ; \quad [CN^-] = \frac{10^{-2}}{10^{5,1}} = 10^{-7,1} ; \quad (pCN)_{2, \text{lim}} = 7,1 .$$



# L'essentiel

## ✓ Les réactions acide-base

Un acide est une espèce chimique capable de céder un proton  $H^+$  en donnant naissance à sa base conjuguée :



- Pour la réaction équilibrée  $\sum \nu_R R = \sum \nu_P P$  on a la constante d'équilibre :

$$K^0(T) = \prod_B a_B^{\nu_B}$$

$a_B$  : activité de l'espèce B (réactif R ou produit P), avec  $\nu_B > 0$  pour les produits et  $\nu_B < 0$  pour les réactifs.

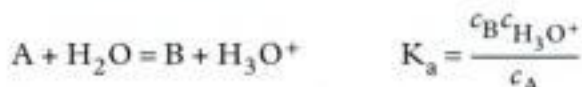
- Expressions des activités des espèces B :

B est un liquide ou un solide non miscible à l'eau :  $a_B = 1$  ;

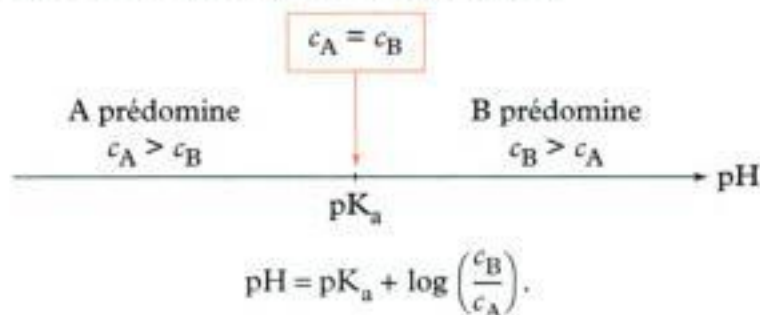
Pour le solvant eau :  $a_{H_2O} = 1$  ;

B est une espèce soluble dans l'eau :  $a_B = \frac{c_B}{c^0}$  avec  $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

- Pour un **acide faible** en solution aqueuse la constante d'équilibre  $K^0(T)$  est notée  **$K_a(T)$  constante d'acidité** :

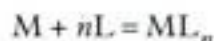


- Il n'existe pas de constante d'acidité  $K_a$  pour les **acides forts** et **bases fortes**, totalement ionisés dans l'eau.
- **Domaines de prédominance** de l'acide A à la concentration  $c_A$  et de la base B à la concentration  $c_B$  en fonction du pH :



## ✓ Les réactions de complexation

- Les **ions métalliques**  $M(aq)$  forment avec des **ligands** (neutres ou anioniques) des complexes  $ML_n$  :



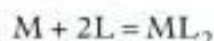
Pour  $n = 1$  :  $M + L = ML$   $K_{f1} = \frac{[ML]}{[M][L]}$  ;  $K_{d1} = \frac{1}{K_{f1}} = \frac{[M][L]}{[ML]}$

Pour  $n = 2$  :  $ML + L = ML_2$   $K_{f2} = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$  ;  $K_{d2} = \frac{1}{K_{f2}} = \frac{[ML][L]}{[ML_2]}$

$K_f$  est la **constante de formation** du complexe et  $K_d$  sa **constante de dissociation**.



- La formation de  $ML_2$  peut être envisagée à partir de M et L selon :



On définit alors une **constante globale de formation**  $\beta_2$  :  $\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_{f_1} K_{f_2}$ .

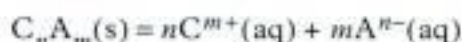
En généralisant pour le complexe  $ML_n$  :  $\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{f_i}$ .

- En utilisant  $pK_d = -\log K_d = \log K_f$ , on obtient sur un axe gradué en pL les domaines de prédominance suivants :



### ✓ Les réactions de précipitation

- La dissolution du précipité donne lieu à l'équilibre hétérogène :



- Pour cet équilibre, on définit la constante  **$K_s(T)$  produit de solubilité** par :

$$K_s(T) = [C^{m+}(aq)]^n [A^{n-}(aq)]^m ; \quad pK_s = -\log K_s.$$

Ces concentrations sont prises à l'**équilibre** (présence du précipité  $CA(s)$  et des ions).

- Lorsque l'on mélange les ions  $C^{m+}$  et  $A^{n-}$  aux concentrations initiales  $[C^{m+}(aq)]_i$  et  $[A^{n-}(aq)]_i$ , on définit le quotient de réaction initial  $Q_{r,i}$ , avec :

$$Q_{r,i} = [C^{m+}(aq)]_i^n [A^{n-}(aq)]_i^m.$$

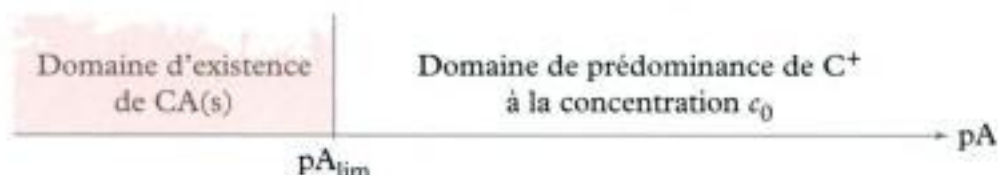
Si  $Q_{r,i} < K_s$  : pas de formation de précipité.

Si  $Q_{r,i} \geq K_s$  : formation de  $CA(s)$ .

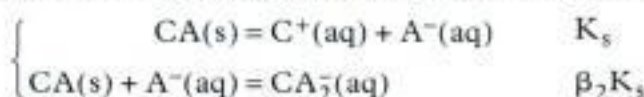
- Soit la réaction :



En utilisant  $pA = -\log [A^-]$ , on obtient sur un axe gradué en pA le **domaine de prédominance** de l'ion et le **domaine d'existence** du précipité avec  $pA_{\text{lim}} = pK_s + \log c_0$  :

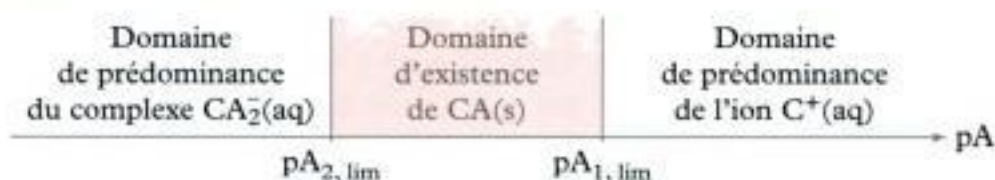


- Un **précipité amphotère** donne lieu aux deux équilibres hétérogènes :



avec  $\beta_2$  la constante globale de formation du complexe  $CA_2^-$ .

- On a les domaines de prédominance suivants :





# Mise en œuvre

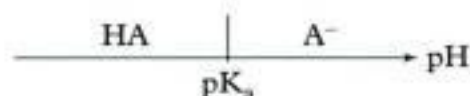
## Méthode

**Comment déterminer les concentrations des espèces dans un milieu réactionnel à l'aide d'un diagramme de prédominance ?**

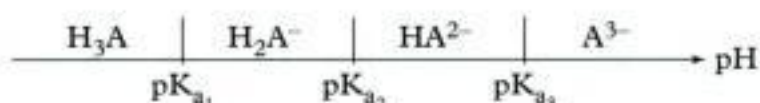
### → Savoir faire

❶ Tracer les diagrammes de prédominance suivants :

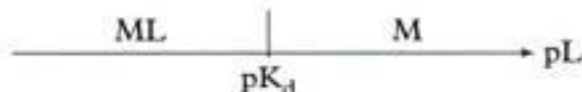
• Couple acide-base  $\text{HA}/\text{A}^-$  :



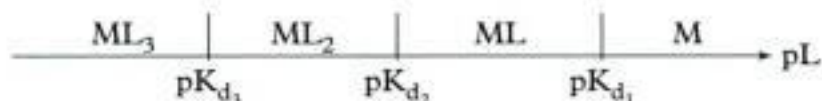
• Polyacide  $\text{H}_3\text{A}$  :



• Ion métallique-complexe :

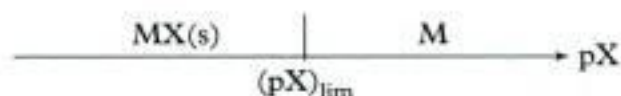


• Complexes successifs :

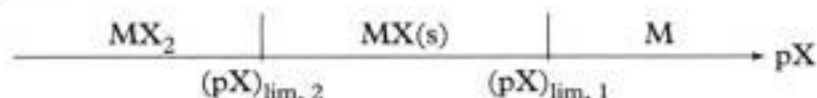


❷ Tracer les diagrammes d'existence du précipité et de prédominance de l'ion dans le cas des précipités.

• Précipité simple  $\text{MX(s)}$  :



• Précipité amphotère :



❸ Examiner le diagramme, et connaissant pH, ou pL ou pX, déterminer l'entité majoritaire.

❹ À l'aide des constantes, qui sont toujours vérifiées, déterminer les concentrations des autres espèces.

## → Application

a) Déterminer les concentrations de toutes les espèces carbonées dans une solution d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  initialement à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et amenée à  $\text{pH} = 3,5$  à l'acide de soude, sans variation de volume.

Données :  $\text{pK}_{a_1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 1,42$  ;  $\text{pK}_{a_2}(\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 4,30$ .

b) On dispose d'une solution d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans laquelle on amène la concentration en  $\text{SCN}^-$  libre à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Déterminer les concentrations des ions dans la solution.

Donnée :  $\text{pK}_d(\text{NiSCN}^+) = 1,76$ .

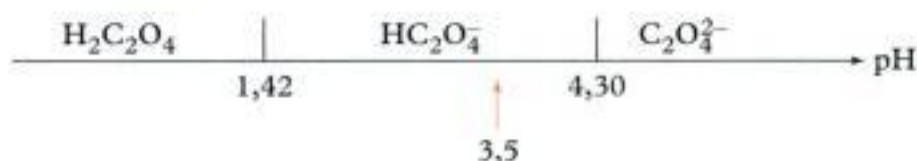
c) Une solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est amenée à  $\text{pH} = 13$  par ajout de soude solide. Déterminer la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Donnée :  $\text{pK}_s(\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{s}) = 6,5$ .

## Solution

a) Dans le cas des couples acide-base, les frontières entre les domaines de prédominance des différentes espèces correspondent aux  $\text{pK}_a$ .

① Diagramme de prédominance :



③ À  $\text{pH} = 3,5$  l'espèce majoritaire est  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , mais il faudra aussi tenir compte de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

④ Conservation de la matière :  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$\text{Constante d'acidité } K_{a_2} : K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}.$$

Application numérique :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $K_{a_2} = 10^{-4,3}$ .

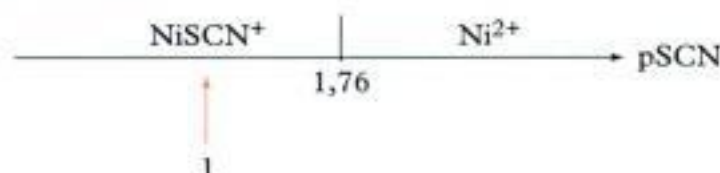
D'où  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 8,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On obtient  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$  à l'aide de  $K_{a_1}$  :

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \Rightarrow [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{10^{-3,5} \times 8,63 \cdot 10^{-3}}{10^{-1,42}} = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) Comme il ne se forme qu'un seul complexe, la frontière entre les domaines de prédominance du complexe  $\text{NiSCN}^+$  et de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  est égale à  $\text{pK}_d$ .

① Diagramme de prédominance :



③ À  $\text{pSCN} = 1$ , l'espèce majoritaire est le complexe  $\text{NiSCN}^+$ . Pour calculer les concentrations des différentes espèces il faudra tenir compte de  $\text{NiSCN}^+$  et de  $\text{Ni}^{2+}$ .

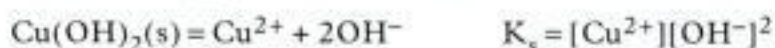
- ① Conservation de la matière :  $[\text{NiSCN}^+] + [\text{Ni}^{2+}] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$\text{Constante de formation : } K_f = \frac{[\text{NiSCN}^+]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{SCN}^-]}$$

Application numérique :  $K_f = 10^{1,76}$  ;  $[\text{SCN}^-] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

D'où  $[\text{NiSCN}^+] = 8,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $[\text{Ni}^{2+}] = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

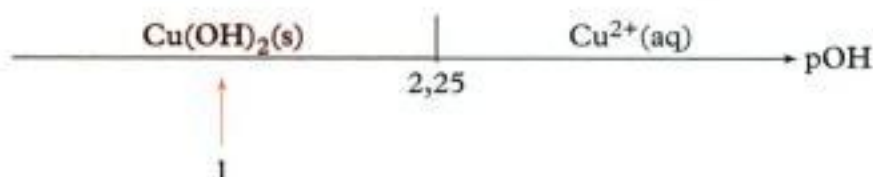
- c) Il faut d'abord calculer  $(\text{pOH})_{\text{lim}}$  correspondant à l'apparition du premier grain de précipité :



Premier grain de solide :  $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

D'où  $10^{-2}[\text{OH}^-]^2 = 10^{-6,5} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-2,25}$  soit  $(\text{pOH})_{\text{lim}} = 2,25$ .

- ② Domaines de prédominance de  $\text{Cu}^{2+}$  et d'existence de  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$  :



- ③ La solution est à  $\text{pH} = 13$ , soit  $\text{pOH} = 1$  car  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ .  
 ④ L'ion cuivre est essentiellement sous forme du précipité de  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ .

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-6,5}}{(10^{-1})^2} = 10^{-4,5} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$



# Exercices

## Vrai ou faux ?

### Ex. 1 Domaine de prédominance

Une solution contenant initialement  $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions  $\text{Cu}^{2+}$  est additionnée d'ammoniac jusqu'à ce que  $[\text{NH}_3]_{\text{libre}} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Alors dans la solution, nous avons :

- a)  $[\text{Cu}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- b)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- c)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = 8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- d)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- e)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;

Données :

$$\beta_1 = 10^{4,2} ; \beta_2 = 10^{7,6} ; \beta_3 = 10^{10,6} ; \beta_4 = 10^{12,6} .$$

## Niveau 1

### Réactions acide-base

### Ex. 2 Écriture de la constante de réaction

On envisage différents couples acide-base ; écrire pour chaque couple la réaction d'échange d'un proton puis la constante d'acidité correspondante.

- a)  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  ;
- b)  $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$  ;
- c)  $\text{OH}^- / \text{O}^{2-}$  ;
- d)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{CrO}_4^{2-}$  ;
- e)  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  ;
- f)  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  ;
- g)  $\text{Zn}^{2+} / \text{ZnO}_2^{2-}$ .

### Ex. 3 Les couples $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$

- a) Écrire les équilibres liant les espèces de ces deux couples.
  - b) Exprimer  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ .
- Données :  $\text{p}K_{a1} = 6,4$  ;  $\text{p}K_{a2} = 10,3$
- c) L'ion  $\text{HCO}_3^{2-}$  est un ampholyte : le vérifier.
  - d) L'ion  $\text{HCO}_3^-$  apparaît dans une réaction faisant intervenir  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  comme produits. Quelle est l'expression de la constante d'équilibre ? Quelle est sa valeur ?

- e) Préciser sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des différentes espèces.

### Réactions de complexation

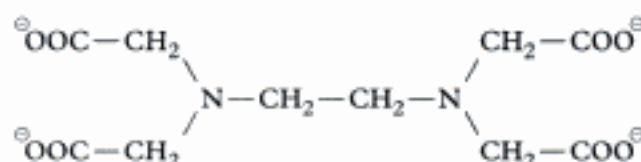
### Ex. 4 Le complexe sulfocyanofère (III) $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

Fortement coloré en rouge, sa présence est détectable dès que sa concentration atteint :

$$3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

- a) Écrire l'équation de la réaction de dissociation de cet ion complexe.
- b) Connaissant  $K_f = 125$ , déterminer  $K_d$  puis  $\text{p}K_d$ .
- c) Représenter sur un axe gradué en  $\text{pSCN}$ , les domaines de prédominance du couple envisagé.
- d) En partant de  $100 \text{ mL}$  d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  à  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , quelle est la valeur de  $\text{pSCN}$ , lorsque la couleur du complexe est visible ?

### Ex. 5 Le ligand EDTA $\text{Y}^{4-}$



Il forme des complexes très stables avec un grand nombre de cations métalliques, à l'exception des cations du groupe 1, selon l'équation bilan générale :



M : cation métallique ; Y : anion  $\text{Y}^{4-}$ .

Les ions calcium et magnésium forment des complexes dont les constantes de stabilité valent respectivement  $5 \cdot 10^{10}$  et  $5 \cdot 10^8$ .

Préciser sur un axe gradué en  $\text{pY}$  les domaines de prédominance des ions et de leurs complexes respectifs avec  $\text{Y}^{4-}$ .

### Ex. 6 Le ligand $\text{NH}_3$ et les ions cuivre II

L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  forme avec  $\text{NH}_3$  quatre complexes successifs dont les constantes de formation  $\log K_f$  valent respectivement : 4,1 ; 3,5 ; 2,9 et 2,1. On envoie dans une solution aqueuse de  $\text{CuSO}_4$  à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  un courant de gaz ammoniac que l'on arrête lorsque la concentration en  $\text{NH}_3$  libre dans la solution atteint la valeur de  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



- a) Montrer qu'il n'y a pratiquement qu'un seul type d'ion complexe dont la concentration ne soit pas négligeable dans ces conditions. En déduire  $[\text{Cu}^{2+}]$ .
- b) Quelle est alors la concentration globale de  $\text{NH}_3$  ?

### Ex. 7 Les sulfatocomplexes des ions $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$

Les ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  donnent avec les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  des complexes.

À l'aide d'un diagramme de prédominance, dire quels sont les ions à prendre en compte lorsque l'on réalise le mélange initial suivant :

25 mL d'acide sulfurique molaire mélangé à 25 mL d'un mélange équimolaire à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

Données :  $\text{p}K_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2,0$  ;

$\text{p}K_{d1}(\text{FeSO}_4) = 2,3$  pour  $\text{Fe}^{2+}$  ;

$\text{p}K_{d1}'(\text{FeSO}_4^+) = 4,15$  ;

$\text{p}K_{d2}'(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-) = 1,30$  pour  $\text{Fe}^{3+}$  .

## Réaction de précipitation

### Ex. 8 Précipitation ou non ?

On effectue les mélanges suivants, y a-t-il ou non formation d'un précipité ?

a) 100 mL de  $\text{ZnCl}_2$  à  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 150 mL de soude à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  .

b) 150 mL de  $\text{AlCl}_3$  à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 100 mL de  $\text{AgNO}_3$  à  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  .

Données :

(Précipité :  $\text{p}K_s$ ) :  $\text{AgCl}$  : 9,7 ;  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  : 16,3.

### Ex. 9 L'hydroxyde de fer II

a) Quelle est la valeur du pOH, notée  $(\text{pOH})_2$ , de début de précipitation de l'hydroxyde de fer II à partir d'une solution à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$  ?

b) Quelle est la relation affine existant entre le pOH de la solution et la concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  en présence de  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  ?

Donnée :  $\text{p}K_{s2} = 15$  .

### Ex. 10 L'hydroxyde de fer III

a) Quelle est la valeur du pOH, notée  $(\text{pOH})_p$ , de début de précipitation de l'hydroxyde de fer III à partir d'une solution à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions  $\text{Fe}^{3+}$  ?

b) Quelles sont les valeurs de la concentration en ions  $\text{Fe}^{3+}$  en équilibre avec le solide pour des valeurs de pOH égales à  $(\text{pOH})_1 - 0,5$  ?  $(\text{pOH})_1 - 1$  ?  $(\text{pOH})_1 + 1,5$  ?

Donnée :  $\text{p}K_{s3} = 37$  .

### Ex. 11 Domaines d'existence

Indiquer sur un diagramme, pOH en abscisse et  $\log c$  en ordonnée, les domaines de prédominance des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ainsi que les domaines d'existence des solides  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  .

### Ex. 12 Au sujet de l'uranium

L'uranium donne en solution aqueuse les ions  $\text{U}^{3+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{UO}_2^{2+}$  dont les hydroxydes respectifs ont comme  $\text{p}K_s$  : 18,5 ; 49 et 24.

a) Quelles sont les formules des hydroxydes ?

b) Préciser, pour chaque couple, les domaines de prédominance et d'existence à partir de solutions à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  .

Le diagramme sera porté en pOH.

ENSAIT

## Niveau 2

### Ex. 13 L'hydroxyde d'aluminium est un amphotère

Par addition d'une base forte dans une solution d'ions  $\text{Al}^{3+}$ , il se forme tout d'abord un précipité de  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  qui se redissout dans un excès d'ions  $\text{OH}^-$  en formant l'ion  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  .

On néglige la dilution et le pH est une variable indépendante.

Données :

$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$   $\text{p}K_s = 33$  .

$\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$   $\beta_4 = 10^{35}$  .

a) Déterminer les constantes des réactions suivantes :

$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  (1)

$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$  (2)

b) Quelles sont les valeurs de pOH de début de précipitation et de fin de précipitation lorsque le pOH d'une solution d'ions  $\text{Al}^{3+}$  à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  varie de 14 à 1 ?

c) En déduire les domaines de prédominance des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ainsi que le domaine d'existence de  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  .

### Ex. 14 L'hydroxyde de zinc est un amphotère

Par addition de soude, à volume pratiquement constant, dans une solution limpide d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la concentration initiale  $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on assiste d'abord à la précipitation de l'hydroxyde de zinc II puis à sa redissolution par formation de l'ion complexe  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  .

a) Écrire les réactions de formation et de dissolution de  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  . Exprimer la constante pour chaque équilibre et donner la valeur numérique de chaque constante d'équilibre.

**b)** Déterminer le diagramme de prédominance des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  ainsi que le domaine d'existence de l'hydroxyde  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  en fonction de  $\text{pOH}$ , pour une concentration initiale en espèce dissoute égale à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**c)** Déterminer les expressions de  $\log [\text{Zn}^{2+}]$  et  $\log [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$  en fonction de  $\text{pOH}$  dans le cas d'une solution saturée.

**d)** Pour quelle valeur de  $\text{pOH}$ , la solubilité en  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  est-elle minimale ?

Quelle est la valeur de cette solubilité ?

Données :

$$\text{p}K_s[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})] = 16,3.$$

$$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \quad \log \beta_4 = 15,3.$$

## Indications

### Ex. 1

Déterminer les domaines de prédominance des différentes espèces, en déduire l'espèce majoritaire pour  $[\text{NH}_3]_{\text{libre}} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### Ex. 8

Pour chaque mélange, déterminer la concentration initiale de chaque ion formant éventuellement le précipité.

Calculer  $Q_{r,i} = \prod_B c_{B,i}^{v_B}$ . Comparer  $Q_{r,i}$  à  $K_s$  et conclure.

### Ex. 9 | Ex. 10

Écrire la constante de solubilité pour chaque hydroxyde. Quand le premier cristal de solide apparaît, la concentration en ion est encore égale à la concentration initiale.

### Ex. 11

Utiliser les résultats des exercices 9 et 10.

### Ex. 13

**b)** Début exact de précipitation :

$$[\text{Al}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Fin exacte de dissolution :

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

### Ex. 14

**d)** La solubilité est égale à la somme des concentrations en espèces solubles. Or ces concentrations sont des fonctions de  $[\text{OH}^-]$ .

Pour obtenir la solubilité minimale, on dérive l'expression précédente par rapport à  $[\text{OH}^-]$ .

# Solutions des exercices

## Vrai ou faux ?

### Exercice 1

  $\beta_n$  est telle que  $\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{f_i}$  et  $\log K_{f_i} = pK_{d_i}$ , car  $K_{d_i} = \frac{1}{K_{f_i}}$ .

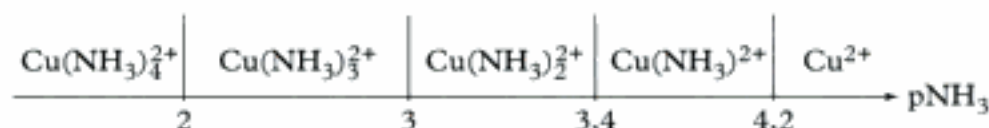
$$\beta_1 = K_{f_1} = 10^{4,2} \Rightarrow pK_{d_1} = 4,2.$$

$$\beta_2 = K_{f_1} K_{f_2} = 10^{7,6} \Rightarrow K_{f_2} = 10^{3,4}, \text{ soit } pK_{d_2} = 3,4.$$

$$\beta_3 = K_{f_1} K_{f_2} K_{f_3} = 10^{10,6} \Rightarrow K_{f_3} = 10^3, \text{ soit } pK_{d_3} = 3.$$

$$\beta_4 = K_{f_1} K_{f_2} K_{f_3} K_{f_4} = 10^{12,6} \Rightarrow K_{f_4} = 10^2, \text{ soit } pK_{d_4} = 2.$$

Ces différentes valeurs des  $pK_{d_i}$  permettent de tracer le diagramme des **amminocomplexes** du cuivre en fonction de  $pNH_3$  :



Dans l'état final,  $[NH_3]_{\text{libre}} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  soit  $pNH_3 = -\log [NH_3] = 0,3$ . Cette valeur montre que l'on est dans le **domaine de prédominance de  $Cu(NH_3)_4^{2+}$** . Tous les ions  $Cu^{2+}$  initiaux sont transformés en  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  ; d'où  $[Cu(NH_3)_4^{2+}] \approx 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

c) **Vrai.**

$$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} \Rightarrow [Cu^{2+}] = \frac{0,02}{10^{12,6} \times (0,5)^4} \approx 8 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

a) **Vrai.**

 Toutes les constantes sont vérifiées. Que la réaction soit partielle ou totale on peut toujours utiliser la constante de réaction pour déterminer les concentrations.

$$K_{f_1} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]} \Rightarrow [Cu(NH_3)^{2+}] = 10^{4,2} \times 8 \cdot 10^{-14} \times 0,5 = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) **Vrai.**

$$K_{f_2} = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu(NH_3)_2^{2+}][NH_3]} \Rightarrow [Cu(NH_3)_2^{2+}] = 10^{3,4} \times 6,3 \cdot 10^{-10} \times 5 \approx 8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c) **Vrai.**

$$K_{f_3} = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu(NH_3)_2^{2+}][NH_3]} \Rightarrow [Cu(NH_3)_3^{2+}] = 10^3 \times 8 \cdot 10^{-7} \times 0,5 \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

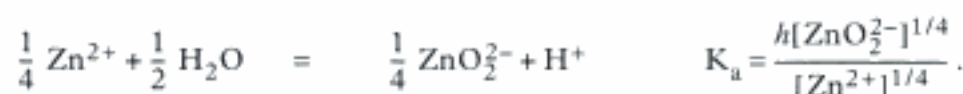
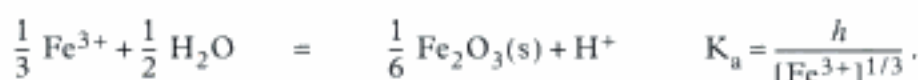
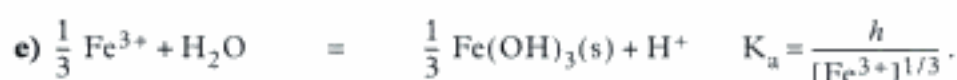
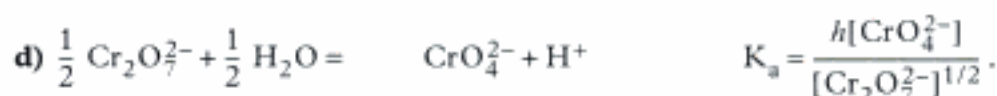
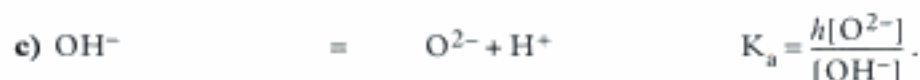
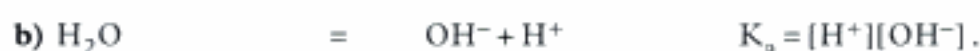
d) **Vrai.**

# Exercices de niveau 1

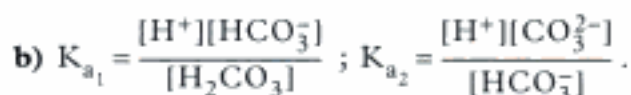
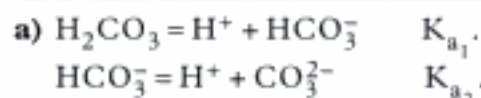
## Exercice 2



Lorsque l'une des espèces n'est pas en solution (liquide non miscible constituant une phase différente ou solide) ou lorsque l'une de ces espèces est le solvant, elle n'apparaît pas dans l'expression de la constante d'équilibre.



## Exercice 3



c)  $\text{HCO}_3^-$  est accepteur de protons (base) dans le premier couple et donneur de protons (acide) dans le second couple.

**$\text{HCO}_3^-$  est donc un ampholyte.**

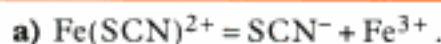


e) Domaines de prédominance respectifs :





### Exercice 4



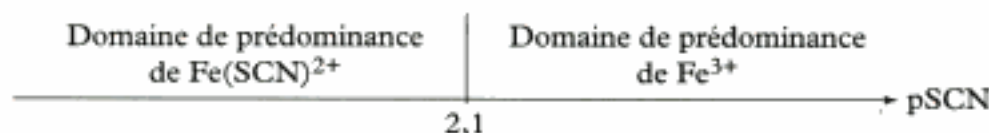
b) La constante  $K_f$  est la constante de la réaction de **formation** du complexe.

Donc  $K_d = \frac{1}{K_f} = \frac{1}{125} = 8 \cdot 10^{-3}$  ;  $pK_d = -\log K_d = 2,1$ .

c)  $K_d = \frac{[\text{SCN}^-][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]} \Rightarrow p\text{SCN} = pK_d + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}$ .

$[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] \Rightarrow p\text{SCN} > 2,1$ .

$[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}] \Rightarrow p\text{SCN} < 2,1$ .



d) Dans la solution :

$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Conservation du fer :  $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$[\text{SCN}^-] = K_d \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{8 \cdot 10^{-3} \times 3 \cdot 10^{-5}}{(10^{-4} - 3 \cdot 10^{-5})} = 3,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

D'où :  $p\text{SCN} = -\log [\text{SCN}^-] = 2,46$ .

Cette valeur de  $p\text{SCN}$  se situe dans le domaine de prédominance de  $\text{Fe}^{3+}$  :  $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ .

### Exercice 5

$K_f(\text{CaY}^{2-}) = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 5 \cdot 10^{10}$ .

$K_f(\text{MgY}^{2-}) = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 5 \cdot 10^8$ .

Donc :  $\log [\text{Y}^{4-}] = \log \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]} - \log K_f(\text{CaY}^{2-})$

$pY = \log K_f(\text{CaY}^{2-}) + \log \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaY}^{2-}]}$ .

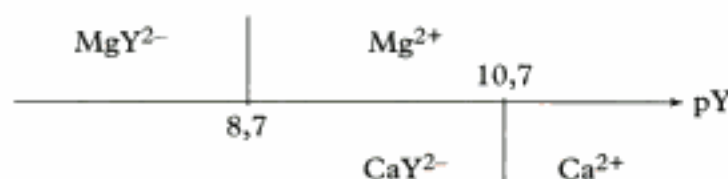
Domaine de prédominance de  $\text{Ca}^{2+}$  :

$[\text{Ca}^{2+}] > [\text{CaY}^{2-}] \Rightarrow pY > 10,7 = \log (5 \cdot 10^{10})$ .

De la même manière, domaine de prédominance de  $\text{Mg}^{2+}$  :

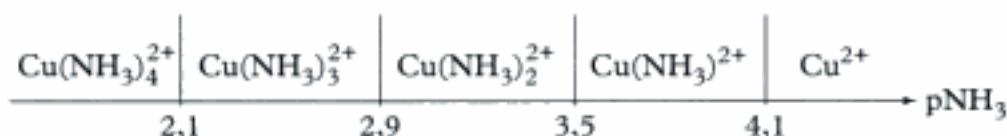
$[\text{Mg}^{2+}] > [\text{MgY}^{2-}] \Rightarrow pY > 8,7 = \log (5 \cdot 10^8)$ .

Domaines de prédominance des différentes espèces :



## Exercice 6

Domaines de prédominance des différentes espèces :



a) Lorsque  $[\text{NH}_3] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , alors  $p\text{NH}_3 = 0,3$ .

Nous sommes dans le **domaine de prédominance de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$** .

Donc  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Par définition  $\beta_4 = K_{f1} K_{f2} K_{f3} K_{f4} = 10^{12,6}$ . Cette constante globale de formation est relative à l'équilibre :



Cet équilibre est fortement déplacé vers la droite.

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta_4 [\text{NH}_3]^4}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,1}{10^{12,6} \times 0,5^4} = 4 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

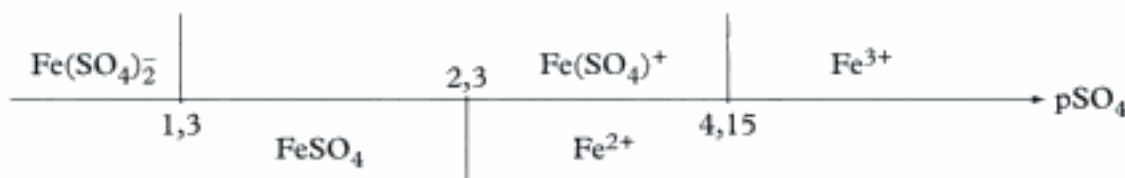
b)  $[\text{NH}_3]_{\text{total}} = [\text{NH}_3]_{\text{libre}} + 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + 3[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]$ .

On peut négliger dans cette somme les 3 derniers termes compte tenu de la valeur de  $p\text{NH}_3$ .

D'où  $[\text{NH}_3]_{\text{total}} = 0,5 + 4 \times 0,1 = 0,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## Exercice 7

Plaçons d'abord sur un axe gradué en  $p\text{SO}_4$  les domaines de prédominance des différentes espèces :

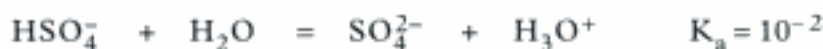


Il faut d'abord calculer la concentration initiale en ion sulfate dans la solution d'acide sulfurique molaire.



La première acidité de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est forte.

Après dilution  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la première acidité de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  étant forte. En tenant compte de la deuxième acidité :



État initial  $0,5$   $0,5$

État final  $0,5 - x$   $x$   $0,5 + x$

$$10^{-2} = \frac{x(0,5 + x)}{0,5 - x} \Rightarrow x = [\text{SO}_4^{2-}] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Soit  $(p\text{SO}_4)_{\text{initial}} = -\log(9,6 \cdot 10^{-3}) = 2,0$ .

L'ion  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$  se formant quantitativement, il consomme  $0,01 \times \frac{25}{50} = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Donc  $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $(\text{pSO}_4)_{\text{final}} \approx 2,34$ .

L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est majoritairement sous forme de  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ .

L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est à la fois sous forme de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{FeSO}_4$ .

## Exercice 8



Si  $Q_{r,i} < K_s$  : pas de formation de précipité. Si  $Q_{r,i} \geq K_s$  : formation d'un précipité.

a) Il peut se former  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ ,  $\text{p}K_s = 16,3$ .

$$[\text{Zn}^{2+}]_i = 2 \cdot 10^{-5} \times \frac{100}{250} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-3} \times \frac{150}{250} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$Q_{r,i} = [\text{Zn}^{2+}]_i [\text{OH}^-]^2 = 8 \cdot 10^{-6} \times (1,2 \cdot 10^{-3})^2 = 1,1 \cdot 10^{-11} \gg K_s = 10^{-16,3}.$$

**$\text{Zn}(\text{OH})_2$  précipite.**

b) Il peut se former  $\text{AgCl}$ ,  $\text{p}K_s = 9,7$ .

$$[\text{Ag}^+]_i = 2 \cdot 10^{-4} \times \frac{100}{250} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [\text{Cl}^-]_i = 3 \times 2 \cdot 10^{-3} \times \frac{150}{250} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$Q_{r,i} = [\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i = 8 \cdot 10^{-5} \times 3,6 \cdot 10^{-3} = 2,9 \cdot 10^{-7} \gg K_s = 10^{-9,7}.$$

**$\text{AgCl}$  précipite.**

## Exercice 9

a)  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$   $K_{s_2} = 10^{-15} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ .



À l'apparition du premier cristal de  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ , on peut considérer que  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]_i = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$\text{D'où } [\text{OH}^-]^2 = 10^{-13} ; (\text{pOH})_2 = -\log 10^{-\frac{13}{2}} = 6,5.$$

b) Pour  $\text{pOH} < (\text{pOH})_2$ , le précipité de  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  est en équilibre avec ses ions.

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-15} ; \log [\text{Fe}^{2+}] + 2 \log [\text{OH}^-] = -15.$$

$$\log [\text{Fe}^{2+}] = 2\text{pOH} - 15.$$

## Exercice 10

a)  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$   $K_{s_1} = 10^{-37} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ .

À l'apparition du premier cristal de  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , d'où :

$$[\text{OH}^-]^3 = 10^{-35} ; (\text{pOH})_1 = -\log 10^{-\frac{35}{3}} = 11,67.$$

b) Pour  $\text{pOH} < (\text{pOH})_1$ , le précipité  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  est en équilibre avec ses ions.

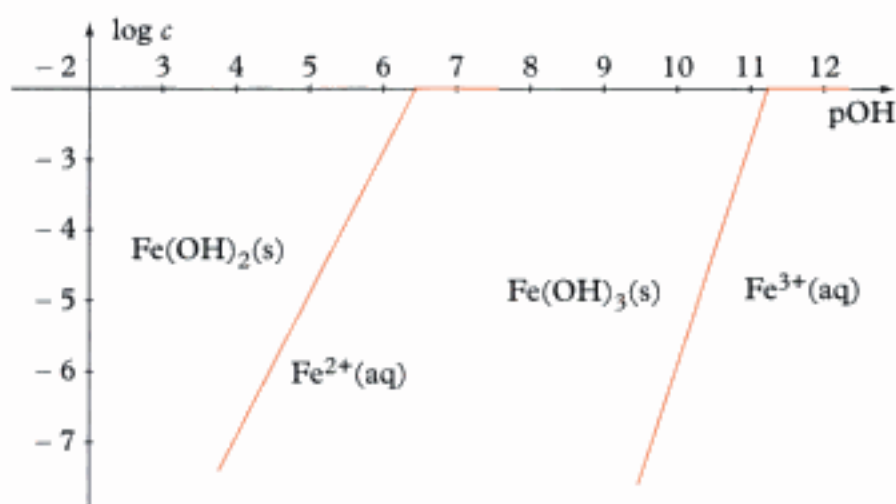
$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \text{ et } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{s_1}}{[\text{OH}^-]^3}, \text{ d'où } \log [\text{Fe}^{3+}] = 3\text{pOH} - 37.$$

pOH	11,7	10,67	10,17
$[\text{OH}^-] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$6,8 \cdot 10^{-12}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$6,8 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Fe}^{3+}] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$3,18 \cdot 10^{-7}$

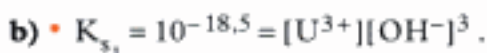
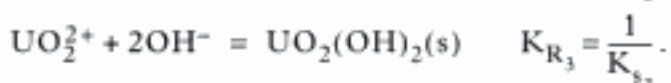
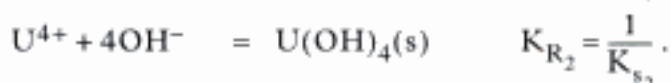
### Exercice 11

Pour l'hydroxyde  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  en équilibre avec  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{OH}^-$ , nous avons :  
 $\log [\text{Fe}^{3+}] = 3\text{pOH} - 37$ .

D'où les graphes :

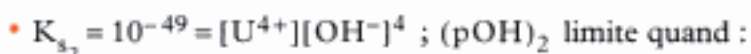


### Exercice 12

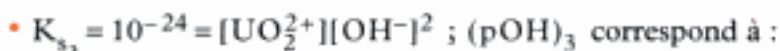


À partir d'une solution à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , le premier grain de précipité apparaît quand le quotient de réaction est égal au  $K_{s_1}$ , soit :

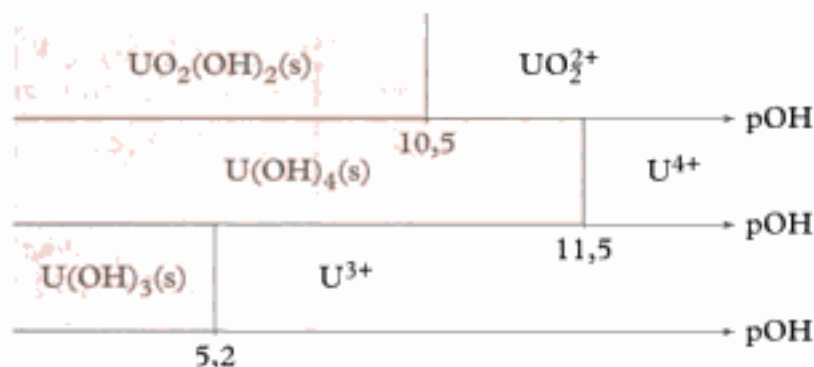
$$10^{-3}[\text{OH}^-]^3 = 10^{-18,5} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; (\text{pOH})_1 = 5,16$$



$$10^{-3}[\text{OH}^-]^4 = 10^{-49} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; (\text{pOH})_2 = 11,5$$



$$10^{-3}[\text{OH}^-]^2 = 10^{-24} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 3,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; (\text{pOH})_3 = 10,5$$





## Exercices de niveau 2

### Exercice 13



Or,  $\beta_4 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4} = \frac{K_2}{K_s}$ . D'où  $K_2 = \beta_4 K_s = 100$ .

b) **Début de précipitation** à partir d'une solution à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions  $\text{Al}^{3+}$  :

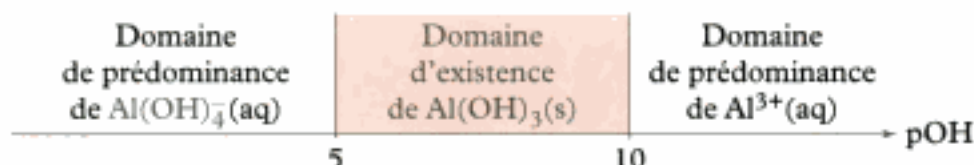
$$10^{-3} [\text{OH}^-]^3 = 10^{-33}.$$

Soit  $[\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; **pOH = 10**.

**Disparition du précipité** :  $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Soit  $[\text{OH}^-] = 10^{-3} K_2 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; **pOH = 5**.

c) Domaine de prédominance de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  et d'existence de  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  pour  $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :



### Exercice 14

a) Précipitation de l'hydroxyde de zinc :

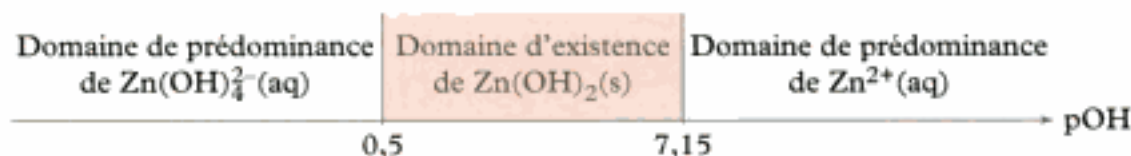


Dissolution du précipité par formation de complexe :



b) À partir d'une solution à  $c_i = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions  $\text{Zn}^{2+}$ , le précipité se forme dès que le quotient de réaction  $[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$  atteint  $K_s$  ; soit  $[\text{OH}^-]^2 = 10^{-14,3} \Rightarrow$  **pOH = 7,15**.

Le précipité est exactement dissous (il reste un grain pour pouvoir appliquer  $K_s$ ) quand  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; soit  $[\text{OH}^-]^2 = 0,1 \Rightarrow$  **pOH = 0,50**.



$$\text{c) } [\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-16,3}}{[\text{OH}^-]^2}.$$

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = 2\text{pOH} - 16,3.$$

$$[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = K[\text{OH}^-]^2 = 10^{-1}[\text{OH}^-]^2.$$

$$\log [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = -1 - 2\text{pOH}.$$

**d)** La solubilité totale du zinc en présence de  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  est égale à :

$$s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = \frac{10^{-16,3}}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{10^{-1}}{[\text{OH}^-]^2}.$$

Cette solubilité est minimale pour une concentration en ions  $\text{OH}^-$  telle que  $\frac{ds}{d[\text{OH}^-]} = 0 \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $\text{pOH} = 3,82$ .

D'où :  $s_{\text{mini}} = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$



# Les réactions d'oxydoréduction

## Introduction

Les réactions d'oxydoréduction ou de transfert d'électrons ont servi de support en classe de terminale S à l'étude des piles dans le cas des réactions spontanées et à l'étude des électrolyses dans le cas des transformations forcées. Nous allons dans ce chapitre nous intéresser aux potentiels des différentes électrodes et à la prévision qualitative de la spontanéité d'une transformation.

### Plan du chapitre 5

<b>A. Couple oxydant-réducteur</b>	120
1. Équilibrage de la demi-équation relative à un couple oxydant-réducteur	120
2. Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction	122
<b>B. Piles électrochimiques</b>	122
1. Description d'une pile	122
2. Fonctionnement de la pile : définitions	123
3. Notion de potentiel d'électrode	124
<b>C. La formule de Nernst</b>	125
1. Exemples d'expression de la formule de Nernst	126
2. Domaines de prédominance de l'oxydant et du réducteur en fonction du potentiel	127
<b>D. Prévision des réactions d'oxydoréduction</b>	128
1. Prévision qualitative	128
2. Aspect quantitatif, calcul de la constante d'équilibre $K_R$	129
<b>Méthodes</b>	
L'essentiel ; mise en œuvre	131
<b>Énoncés des exercices</b>	134
<b>Indications</b>	136
<b>Solutions des exercices</b>	137

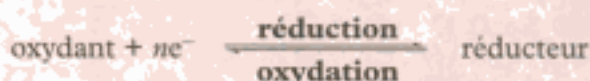


## A. Couple oxydant-réducteur

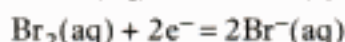
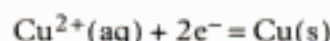
Il est nécessaire de définir quelques termes fondamentaux pour aborder ce chapitre.

### Définition 1

- On parle de **couple oxydant-réducteur** quand, pour équilibrer une réaction mettant en jeu deux espèces d'un même élément, il est nécessaire d'utiliser un (ou plusieurs) électrons pour obtenir l'équilibre des charges.
  - L'espèce à laquelle est associée l'électron est l'**oxydant** (ou forme oxydée).
  - L'espèce non associée à l'électron est le **réducteur** (ou forme réduite).
- On a la **demi-équation** suivante :



Exemples :



### A.1. Équilibrage de la demi-équation relative à un couple oxydant-réducteur

L'écriture de la demi-équation relative à un couple oxydant-réducteur se fait en utilisant la conservation des atomes et la conservation de la charge.

#### Propriété 1

**Équilibrage de la demi-équation relative à un couple oxydant-réducteur :**

– **Conservation des atomes**

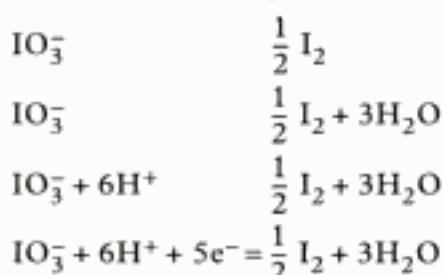
Les atomes d'oxygène manquants sont apportés sous forme de **molécules d'eau**, puis les atomes d'hydrogène sous forme d'**ions  $\text{H}^+$** .

– **Conservation de la charge**

On équilibre les charges en ajoutant le nombre approprié d'électrons du côté où apparaissent des charges positives excédentaires.

1. Cette méthode d'équilibrage progressif ne nécessite pas la connaissance des nombres d'oxydation des éléments.

Exemple : couple  $\text{IO}_3^-$  (ion iodate)/ $\text{I}_2$  (diiode) .



La détermination du **nombre d'oxydation** (n.o.) des éléments peut être utile pour équilibrer une demi-réaction mais elle n'est pas nécessaire.

**Détermination du nombre d'oxydation d'un élément :**

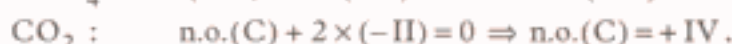
- Le n.o. d'un élément est égal à zéro dans tout corps pur simple à l'état standard :



- Dans un ion monoatomique, le n.o. de l'élément est égal à la charge de l'ion :



- Les sommes des n.o. des différents éléments dans la molécule d'un corps pur composé ou dans un ion polyatomique sont respectivement égales à zéro ou à la charge de l'ion.<sup>1</sup>



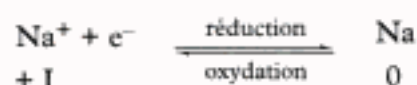
1. Comme bases de calcul, on prend en général :



Lorsqu'un élément est oxydé, son nombre d'oxydation croît ; il diminue lorsque l'élément est réduit.

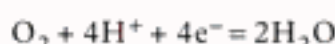
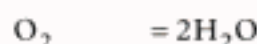
Pour chaque élément, la valeur absolue de la variation globale du nombre d'oxydation est égale au nombre d'électrons transférés.

*Exemples :*



Considérons les couples oxydant-réducteur de l'eau :

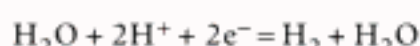
- L'eau peut être oxydée en dioxygène. À cette transformation, on peut associer une demi-équation d'échange électronique :



Écrite dans le sens  $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  (sens direct) il s'agit d'une réduction puisque le n.o. de l'oxygène passe de 0 dans  $\text{O}_2$  à -II dans  $\text{H}_2\text{O}$ .

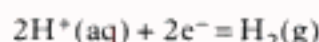
Couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$ .

- L'eau peut être réduite en dihydrogène. À cette transformation, on peut associer une demi-équation d'échange électronique :

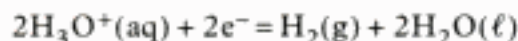


Soit :  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

Le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  se réduit dans son écriture au couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  :



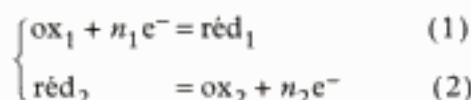
Si l'on fait intervenir le proton hydraté sous la forme de l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  :



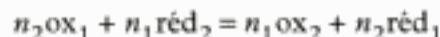
Écrite dans le sens  $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2$  (sens direct) il s'agit d'une réduction puisque le n.o. de l'hydrogène passe de +1 dans  $\text{H}_3\text{O}^+$  à 0 dans  $\text{H}_2$ .

## A.2. Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction

Pour écrire l'équation bilan de la réaction se produisant entre deux couples oxydant-réducteur, notés  $\text{ox}_1/\text{red}_1$  et  $\text{ox}_2/\text{red}_2$ , on commence par écrire **séparément** les deux demi-équations d'échange électronique.

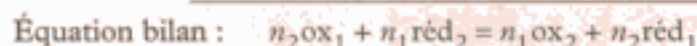
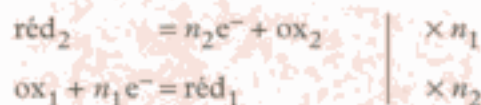


Dans une équation bilan d'oxydoréduction, **les électrons échangés n'apparaissent pas**, il est donc nécessaire de multiplier la première demi-équation par  $n_2$  et la seconde demi-équation par  $n_1$ , puis de faire la somme  $n_2 \times (1) + n_1 \times (2)$  :



### Propriété 3

#### Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction :

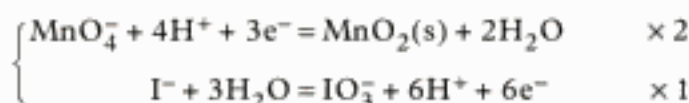


Nombre d'électrons échangés  $n = n_1 n_2$ .

1. Le nombre  $n$  d'électrons échangés dans l'équation bilan d'oxydoréduction est le *plus petit commun multiple* des nombres d'électrons échangés dans chaque demi-équation.

#### Exemples :

L'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  réagit sur les ions iodure  $\text{I}^-$  en les transformant en ions  $\text{IO}_3^-$ , lui-même étant réduit en dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$ .

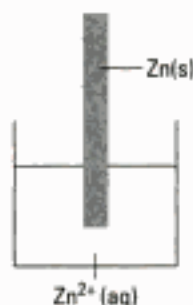


Équation bilan d'oxydoréduction :



Dans cet exemple, six électrons sont échangés ( $n = 6$ ).

### 2. Demi-pile $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ :



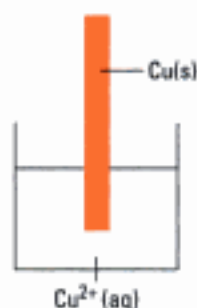
## B. Piles électrochimiques

Comme vous l'avez déjà étudiée dans le cours de terminale, une pile est l'association de deux demi-piles réunies par l'intermédiaire d'un pont salin.

### B.1. Description d'une pile

Considérons la demi-pile constituée par une lame de zinc plongeant dans une solution à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en sulfate de zinc<sup>2</sup>.

### 1. Demi-pile $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .



2. On utilise souvent une solution à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$  ou de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Préparons de même une demi-pile en plongeant une lame de cuivre dans une solution décimolaire ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) en sulfate de cuivre<sup>1</sup>.

Les deux solutions ne devant pas être mélangées, pour assurer la continuité de la conduction, nous allons les réunir par l'intermédiaire d'un **pont salin** : il s'agit dans ce cas d'une solution aqueuse ionique concentrée<sup>2</sup> et gélifiée contenue dans un tube en U.

Le pont salin a trois rôles importants :

- fermer le circuit pour relier les deux demi-piles ;
- apporter les porteurs de charge (les ions) nécessaires ;
- assurer l'électroneutralité des deux solutions électrolytiques, grâce à la migration d'une solution à l'autre des ions contenus dans le pont.

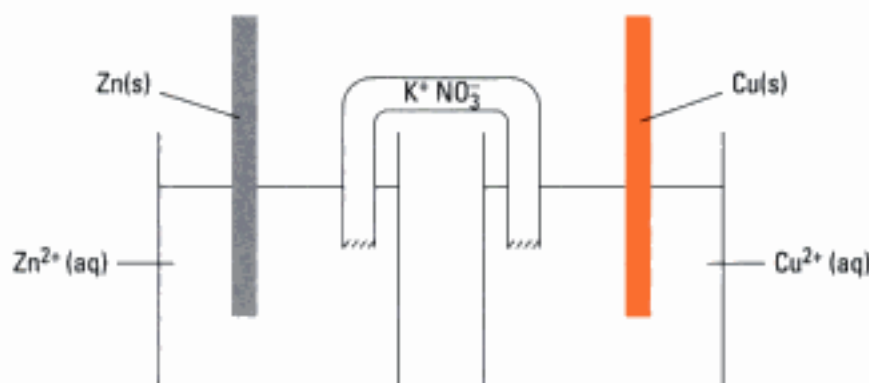


Fig. 1 – La pile zinc-cuivre.

## B.2. Fonctionnement de la pile : définitions

Fermons le circuit extérieur par un voltmètre de grande impédance d'entrée, celui-ci indique une différence de potentiel :  $V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} = 1,1 \text{ V}$ .

### Definition 2

La tension à vide mesurée aux bornes d'une pile, grandeur positive, est sa **force électromotrice** ou **f.e.m.** notée  $e$ .

Dans notre cas  $e = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}}$ .

Comme  $e$  est positif, cela implique  $V_{\text{Cu}} > V_{\text{Zn}}$ .

La lame de cuivre est le pôle positif de la pile.

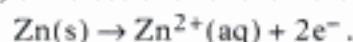
La lame de zinc est le pôle négatif de la pile.

On notera, pour cette pile :  $V_{\text{Cu}} = E^{\oplus}$  ;  $V_{\text{Zn}} = E^{\ominus}$  ; d'où :

$$e = E^{\oplus} - E^{\ominus}$$

La polarité des électrodes indique le sens de la **réaction spontanée** se produisant à leur surface.

Au pôle  $\ominus$ , lame de zinc, des électrons sont fournis au milieu extérieur :



Il se produit donc au pôle  $\ominus$  une **demi-réaction d'oxydation**<sup>3</sup>. Le pôle  $\ominus$  d'une pile est une **anode**.

Au pôle  $\oplus$ , lame de cuivre, ces électrons arrivent au contact de la solution contenant les ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  :



Il se produit donc au pôle  $\oplus$  une **demi-réaction de réduction**<sup>3</sup>. Le pôle  $\oplus$  d'une pile est une **cathode**.

3. Il faut toujours associer les deux termes :

Oxydation Anodique  
et

Réduction Cathodique

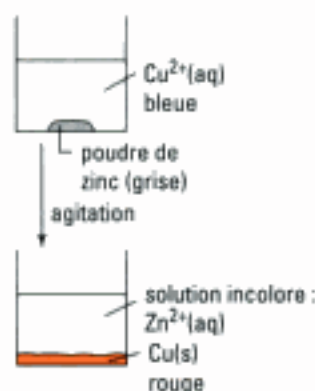
On peut retenir :

Réduction  
à  
t  
h  
o  
d  
e

Oxydation  
à  
n  
o  
d  
e



1. On peut réaliser cette transformation en mettant en présence des ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  et du zinc (s) :



Équation bilan de la **réaction spontanée**<sup>1</sup> se produisant lorsque la pile débite dans un circuit extérieur :

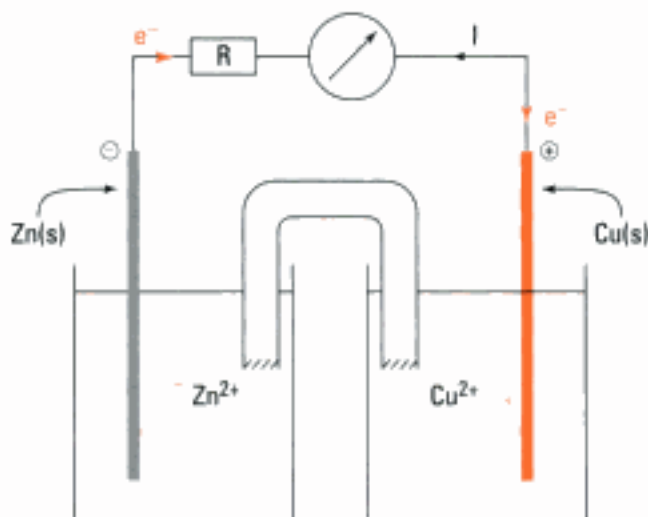
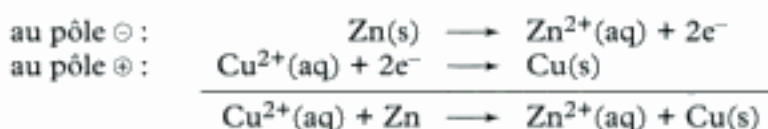


Fig. 2 – Principe du fonctionnement de la pile zinc-cuivre :  $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu}$ .

### B.3. Notion de potentiel d'électrode

La f.e.m. d'une pile permet de mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes métalliques : il n'est pas possible d'accéder expérimentalement au potentiel d'une électrode (lame de cuivre ou lame de zinc).

Afin de pouvoir fixer cependant le potentiel d'une électrode, on utilise un potentiel origine, fixé par convention.

#### B.3.1 – L'électrode standard à hydrogène

Pour fixer le potentiel zéro dans l'échelle des potentiels électrochimiques, on utilise l'électrode standard à hydrogène ou E.S.H.<sup>2</sup>

Une électrode en platine plonge dans une solution acide dans laquelle l'activité en ions oxonium est égale à 1.

Du dihydrogène gazeux, sous la pression de 1 bar, est mis à buller sous l'électrode en platine.

Demi-réaction d'échange électronique :



Pour l'E.S.H. ( $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$  ;  $p_{\text{H}_2} = 1, \text{ bar}$ ) :  $E_{\text{Pt}} = 0,000 \text{ V}$ .

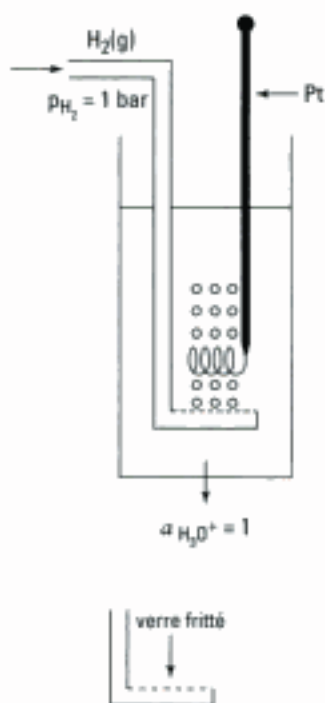
#### B.3.2. Potentiel standard

##### Définition 3

Noté  $E_{\text{ox/réd}}^0$ , le **potentiel standard** caractérise un couple oxydant-réducteur.

Pour le déterminer, on réalise une pile comprenant une E.S.H. et une électrode associant le couple oxydant-réducteur pour lequel toutes les activités sont égales à 1.

2. Description d'une E.S.H. :



• **Le potentiel standard du couple  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$**

Il est obtenu grâce au montage suivant (fig. 3) :

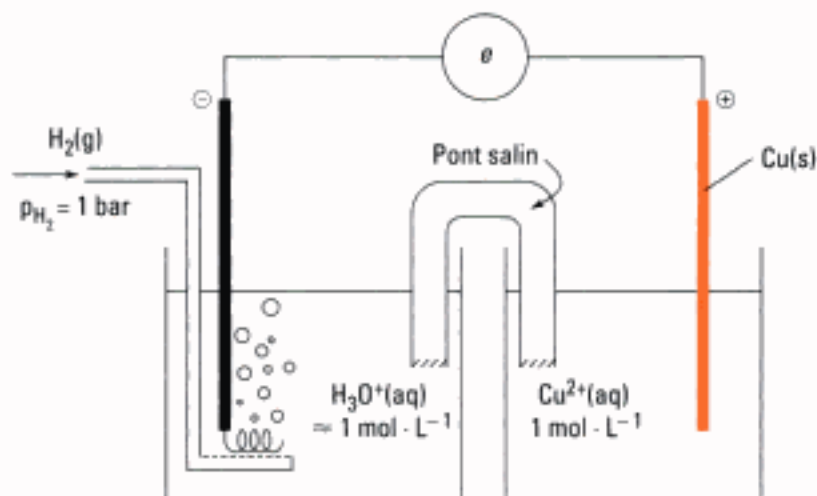


Fig. 3 – Pile cuivre-hydrogène.

$$e = 0,337 \text{ V} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{E.S.H.}}$$

$$\text{Or } E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 ; E_{\text{E.S.H.}} = 0,000 \text{ V} \text{ donc } E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ V}.$$

• **Potentiels standard des autres couples ion métallique-métal**

On réalise une pile en associant par l'intermédiaire d'un pont salin :

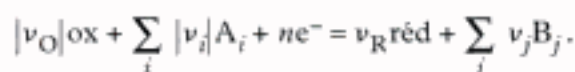
- une électrode standard à hydrogène  $E_{\text{ESH}} = 0,000 \text{ V}$  ;
- une électrode métallique plongeant dans la solution de son ion à la concentration de  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$\text{Puis on mesure } e = E_{\text{métal}} - E_{\text{E.S.H.}}$$

$$\text{Si } e > 0 \Rightarrow E_{\text{métal}} = E_{\text{ion}/\text{métal}}^0 > 0. \text{ Si } e < 0 \Rightarrow E_{\text{métal}} = E_{\text{ion}/\text{métal}}^0 < 0.$$

## C. La formule de Nernst

Cette formule permet d'exprimer le potentiel d'oxydoréduction  $E$  d'un couple en fonction des caractéristiques physiques des espèces dans la **demi-équation d'échange électronique** de ce couple.



$A_i$  sont les espèces chimiques intervenant du côté de l'oxydant (ox) ;

$B_j$  sont les espèces chimiques intervenant avec le réducteur (réd) ;

$n$  est le nombre d'électrons échangés par le couple ox/réd ;

$\nu_{\text{O}}$ ,  $\nu_i$ ,  $\nu_{\text{R}}$  et  $\nu_j$  : nombres stœchiométriques.

### Propriété 4

**Formule de Nernst :**

$$E_{\text{ox/réd}} = E_{\text{ox/réd}}^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{ox}}^{\nu_{\text{O}}} \cdot \prod_i a_{A_i}^{\nu_i}}{a_{\text{red}}^{\nu_{\text{R}}} \cdot \prod_j a_{B_j}^{\nu_j}}$$

$E_{\text{ox/réd}}$  est le potentiel du couple ox/réd en volt (V) ;

$E_{\text{ox/réd}}^0$  est le potentiel standard du couple ox/réd en volt (V) ;

$\mathcal{F}$  est la constante de Faraday égale à  $96\,485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$R$  est la constante des gaz parfaits et vaut  $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1.

Espèce : activité
Ion ou molécule en solution $c_B \leq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; $a_B \approx \frac{c_B}{c^0}$ , $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
Solide ou liquide non miscible : $a_B = 1$ .
Eau solvant : $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ .
Gaz au-dessus d'une solution : $a_B = \frac{p_B}{p^0}$ ; $p^0 = 1 \text{ bar}$ .

2.  $\log(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(10)}$

et  $\ln(10) \approx 2,3$ .

3. Autres exemples :

$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$  ;  $\text{Li}^+/\text{Li(s)}$ .

Tous les couples ion métallique/métal.

4. Autre exemple :

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ .

5. Autre exemple :

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

6. Autre exemple :

$\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$ .

Ce sont les activités<sup>1</sup> qui interviennent dans cette expression.

À 25 °C,  $\frac{RT}{F} \ln = 5,916 \cdot 10^{-2} \log$  en volt (V)<sup>2</sup> : nous retiendrons la valeur 0,059 V comme terme précédant l'expression de log.

## C.1. Exemples d'expression de la formule de Nernst :

• Couple ion métallique/métal<sup>3</sup> :  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}], \text{ en V.}$$

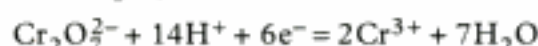
$[\text{Cu}^{2+}]$  représente le nombre exprimant la concentration, exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , de l'ion cuivre II dans la solution.

• Couple avec deux espèces solubles<sup>4</sup> :  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$



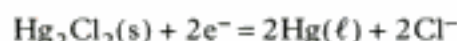
$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}, \text{ en V.}$$

• Couple avec deux espèces solubles, la demi-équation faisant intervenir les ions  $\text{H}^+$ <sup>5</sup> :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$



$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}, \text{ en V.}$$

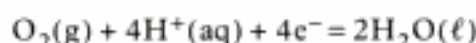
• Couple solide ionique/métal<sup>6</sup> :  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\ell)$



$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}, \text{ en V.}$$

• Les couples de l'eau :

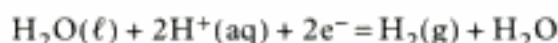
L'eau peut être oxydée en dioxygène : couple  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ .



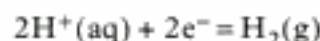
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{4} \log ([\text{H}^+]^4 \cdot p_{\text{O}_2}), \text{ en V.}$$

$p_{\text{O}_2}$  : pression du dioxygène (en bar) au-dessus de la solution.

L'eau peut être réduite en dihydrogène : couple  $\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{H}_2(\text{g})$ .



soit



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}, \text{ en V.}$$

$p_{\text{H}_2}$  : pression du dihydrogène (en bar) au-dessus de la solution.

## C.2. Domaines de prédominance de l'oxydant et du réducteur en fonction du potentiel

Pour la demi-équation d'échange électronique :



Le potentiel de Nernst s'écrit :

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}.$$

Lorsque l'oxydant et le réducteur sont deux espèces en solution :

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}.$$

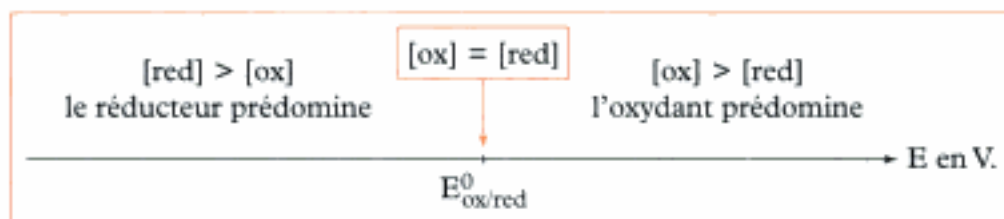
On peut ainsi définir les domaines de prédominance :

– de l'oxydant :  $\frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} > 1 \Rightarrow \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} > 0 \Rightarrow E_{\text{ox/red}} > E_{\text{ox/red}}^0$

– du réducteur :  $\frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} < 1$  ou  $\frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} > 1$

$$\Rightarrow \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} < 0 \Rightarrow E_{\text{ox/red}} < E_{\text{ox/red}}^0.$$

D'où :



### Application 1 Domaines de prédominance

Une solution contient un mélange équimolaire en ions  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  tel que

$$[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Sn}^{4+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

**a)** Quel est le potentiel de Nernst d'un fil de platine plongeant dans cette solution ?

**b)** On fait varier le potentiel du fil de platine à l'aide d'un générateur extérieur, de + 0,075 V à 0,225 V par incrément de 25 mV.

Calculer les concentrations respectives en ions  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ .

**c)** Préciser les domaines de prédominance des deux ions.

Donnée :  $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = + 0,15 \text{ V}$  par rapport à l'E.S.H.

#### Solution

**a)** Pour la demi-équation :  $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}.$$

Application numérique :

$$[\text{Sn}^{4+}] = [\text{Sn}^{2+}] \Rightarrow E_{\text{Pt}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15 \text{ V/E.S.H.}$$

**b)** Le potentiel de l'électrode de platine est toujours donné par la relation de Nernst :

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 0,15 + 0,03 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

avec  $[\text{Sn}^{4+}] + [\text{Sn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

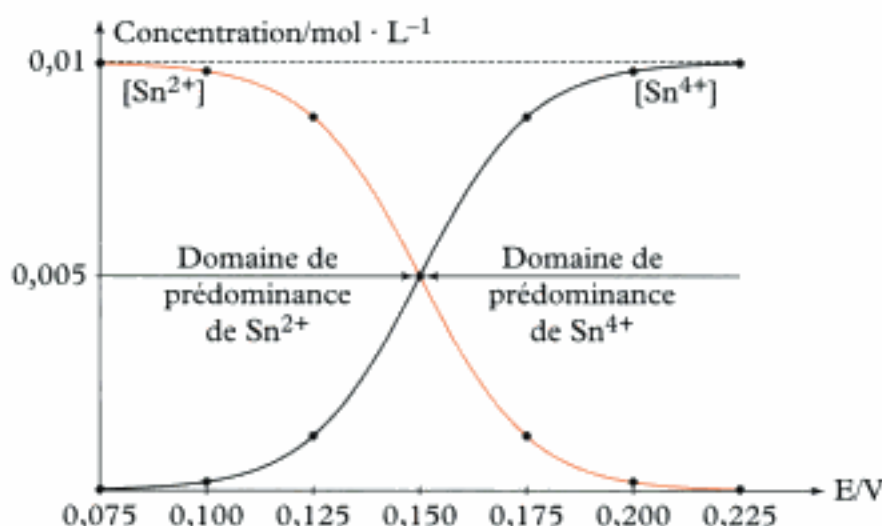


On en déduit :  $[Sn^{2+}] = \frac{10^{-2}}{10^{\frac{E-0,15}{0,03}} + 1}$ .

Application numérique :

$E_{Pt}/V$	0,075	0,100	0,125	0,150	0,175	0,200	0,225
$10^3 [Sn^{2+}]/mol \cdot L^{-1}$	9,97	9,79	8,72	5	1,28	0,21	0,03
$10^3 [Sn^{4+}]/mol \cdot L^{-1}$	0,03	0,21	1,28	5	8,72	9,79	9,97

c)



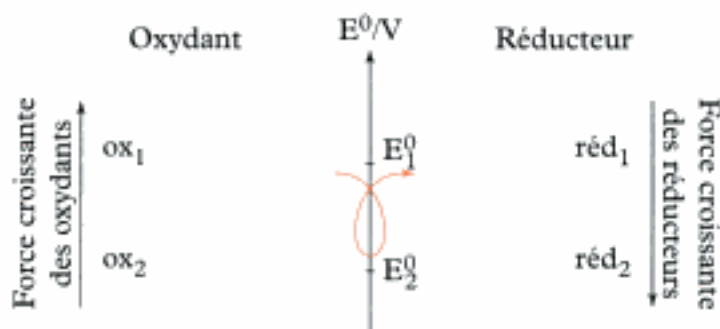
## D. Prédiction des réactions d'oxydoréduction

### D.1. Prédiction qualitative

1. Lorsque les valeurs numériques des potentiels standards sont peu différentes ( $\Delta E^0 < 0,3 V$ ), il faut calculer le potentiel de Nernst de chaque couple, puis les comparer.

On peut prévoir approximativement le sens de la réaction entre deux couples oxydant-réducteur en comparant leurs potentiels standard  $E_1^0$  et  $E_2^0$ .

Prenons un graphe vertical gradué en  $E^0$  :



En accord avec la règle du gamma, la réaction prépondérante a lieu entre l'oxydant le plus fort ( $ox_1$ ) et le réducteur le plus fort ( $red_2$ ).

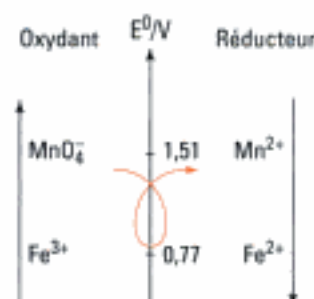


Fig. 4 – Règle du gamma pour les couples  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

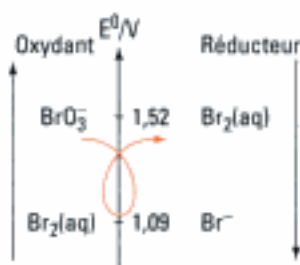
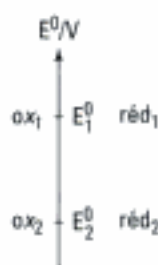


Fig. 5 – Règle du gamma pour les couples  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$  et  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ .

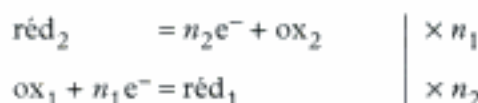
1. Lors d'une réaction d'oxydoréduction le nombre d'oxydation d'au moins un élément varie.

2. On parle aussi de **réaction de médiamutation**.

3.



Les demi-équations de transfert électronique s'écrivent :

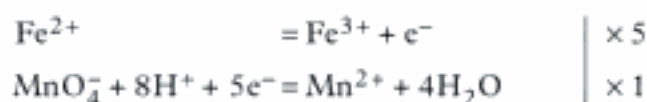


Équation bilan :  $n_2 \text{ox}_1 + n_1 \text{réd}_2 \rightarrow n_1 \text{ox}_2 + n_2 \text{réd}_1$   
( $n$  électrons sont échangés)

Pour être un peu plus sûr du résultat, il est nécessaire de comparer les potentiels d'oxydoréduction des deux couples et non pas seulement leurs potentiels standard.

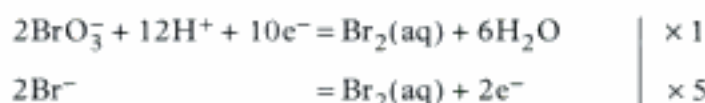
Exemples :

– La réaction prépondérante a lieu entre l'ion permanganate et l'ion fer II (fig. 4) :



R.P. :  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$   
 $n = 5$

– La réaction prépondérante a lieu entre les ions bromate et bromure (fig. 5) :

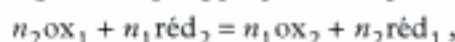


R.P. :  $2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{Br}^- \rightarrow 6\text{Br}_2(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}$   
 $n = 10$

Dans  $\text{BrO}_3^-$ , le brome est au n.o. + V alors qu'il est égal à -I dans  $\text{Br}^-$  et à zéro dans  $\text{Br}_2$ <sup>1</sup>. La réaction de  $\text{BrO}_3^-$  avec  $\text{Br}^-$  est une **réaction de dédismutation d'oxydoréduction**<sup>2</sup>, alors que dans d'autres conditions, si le dibrome fournit des ions  $\text{Br}^-$  et  $\text{BrO}_3^-$ , on parlera d'une **réaction de dismutation**.

## D.2. Aspect quantitatif, calcul de la constante d'équilibre $K_R$

La relation de Guldberg et Waage appliquée à l'équation bilan :



fournit :

$$K_R = \frac{a_{\text{ox}_2}^{n_1} a_{\text{réd}_1}^{n_2}}{a_{\text{ox}_1}^{n_2} a_{\text{réd}_2}^{n_1}}$$

Quand le système atteint un **état d'équilibre**, les potentiels d'oxydoréduction des deux couples  $\text{ox}_1/\text{réd}_1$  et  $\text{ox}_2/\text{réd}_2$  sont égaux.

Ceci correspond en fait à l'**unicité du potentiel de la solution** :

$$E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \log \frac{a_{\text{ox}_1}}{a_{\text{réd}_1}} = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \log \frac{a_{\text{ox}_2}}{a_{\text{réd}_2}} \quad 3$$

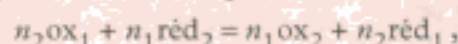
En faisant apparaître le produit  $n_1 n_2$  :

$$E_1^0 + \frac{0,059}{n_1 n_2} \log \left( \frac{a_{\text{ox}_1}}{a_{\text{réd}_1}} \right)^{n_2} = E_2^0 + \frac{0,059}{n_1 n_2} \log \left( \frac{a_{\text{ox}_2}}{a_{\text{réd}_2}} \right)^{n_1},$$

d'où :  $\frac{0,059}{n_1 n_2} \log K_R = E_1^0 - E_2^0.$

### Propriété 5

À la réaction d'oxydoréduction d'équation bilan :



mettant en jeu le transfert de  $n$  moles d'électrons, on associe la constante

$$K_R = 10^{\frac{n}{0,059} (E_1^0 - E_2^0)}.$$

La connaissance de  $K_R$  permet de déterminer si la réaction d'oxydoréduction est limitée ou totale.

### Critère thermodynamique de quantitativité :

On considère généralement qu'une réaction est totale lorsque la constante de réaction est supérieure ou égale à  $10^4$ , donc  $\log K_R \geq 4$ .

Si  $n$  électrons sont échangés au cours de la réaction, on obtient :

$$\frac{n}{0,059} (E_1^0 - E_2^0) \geq 4 \text{ soit } E_1^0 - E_2^0 \geq \frac{0,236}{n} \text{ (en V)} \Leftrightarrow K_R \geq 10^4.$$

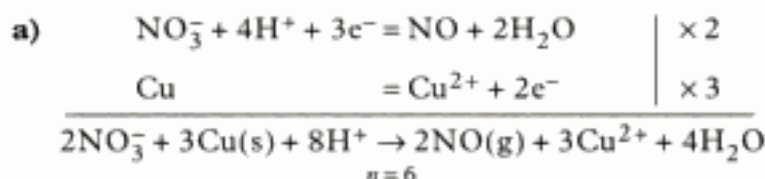
### Application 2 Calculs de constantes de réaction

Expliciter et calculer la valeur de la constante de la réaction entre les couples :

a)  $\text{NO}_3^-/\text{NO(g)}$  ;  $E_1^0 = 0,96 \text{ V}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$  ;  $E_2^0 = 0,34 \text{ V}$ .

b)  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ;  $E_1^0 = 0,80 \text{ V}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ;  $E_2^0 = 0,77 \text{ V}$ .

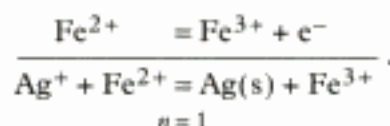
#### Solution



$$K_R = \frac{p_{\text{NO}}^2 [\text{Cu}^{2+}]^3}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^8} ; \log K_R = \frac{6}{0,059} (0,96 - 0,34) = 63.$$

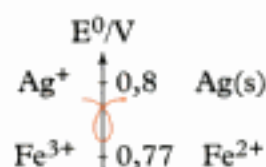
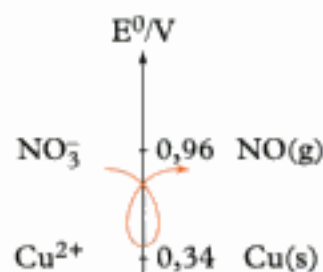
$K_R = 10^{63}$  : la réaction est totale.

b)  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$



$$K_R = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]} ; \log K_R = \frac{1}{0,059} (0,80 - 0,77) = 0,51.$$

$K_R = 3,2$  : la réaction est limitée et conduit à un équilibre chimique.



# L'essentiel

## ✓ Le couple oxydant-réducteur

- L'échange d'un ou plusieurs électrons entre deux espèces correspond à l'écriture d'une demi-équation d'échange électronique entre un oxydant et un réducteur :



## ✓ Les piles électrochimiques

- Les piles électrochimiques correspondent à l'association de deux demi-piles. Le pôle  $\oplus$  (respectivement  $\ominus$ ) de la pile est une **cathode** (une **anode**) à la surface de laquelle se produit une demi-réaction de réduction (d'oxydation).
- La différence de potentiel entre les deux électrodes (à courant nul) est la force électromotrice  $\epsilon$  de la pile :

$$\epsilon = E^{\oplus} - E^{\ominus}.$$

- La réaction se produisant dans une pile correspond toujours à une **transformation spontanée**.

## ✓ L'équation de Nernst

- **L'équation de Nernst** permet de déterminer le potentiel d'oxydoréduction d'un couple oxydant-réducteur. Elle fait intervenir les activités des espèces qui apparaissent dans la **demi-équation d'échange électronique** :

$$|v_O| \text{ox} + \sum_i |v_i| A_i + ne^- = v_R \text{réd} + \sum_j v_j B_j$$

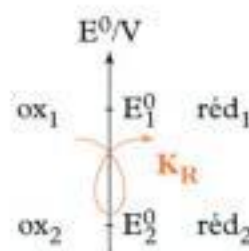
$$E_{\text{ox}/\text{réd}} = E_{\text{ox}/\text{réd}}^0 + 0,059 \log \frac{a_{\text{ox}}^{|v_O|} \cdot \prod_i a_{A_i}^{|v_i|}}{a_{\text{réd}}^{v_R} \cdot \prod_j a_{B_j}^{v_j}}$$

- Pour calculer la **constante de réaction** entre deux couples oxydant-réducteur  $\text{ox}_1/\text{réd}_1$  et  $\text{ox}_2/\text{réd}_2$ , de potentiels standard respectifs  $E_1^0$  et  $E_2^0$  il faut :

– écrire l'équation bilan entre l'oxydant le plus fort d'un couple et le réducteur le plus fort de l'autre couple ;

– cette équation met en jeu le transfert de  $n$  électrons.

Alors : 
$$K_R = 10^{\frac{n}{0,059} (E_1^0 - E_2^0)}.$$



- Lorsque les valeurs numériques des potentiels standard sont peu différentes ( $\Delta E^0 < 0,3$  volt), il faut calculer le potentiel de Nernst de chaque couple, puis les comparer.



# Mise en œuvre

## Méthode

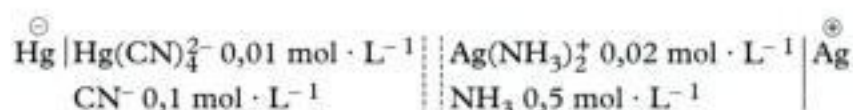
### Comment déterminer la force électromotrice (f.e.m. $\epsilon$ ) d'une pile électrochimique ?

#### → Savoir faire

- 1 Écrire la demi-réaction d'oxydation : elle se produit au pôle  $\ominus$  de la pile (anode).
- 2 Calculer le potentiel de Nernst du pôle  $\ominus$ .
- 3 Écrire la demi-réaction de réduction : elle se produit au pôle  $\oplus$  de la pile (cathode).
- 4 Calculer le potentiel de Nernst du pôle  $\oplus$ .
- 5 Calculer la f.e.m.  $\epsilon = E^{\oplus} - E^{\ominus}$ .

#### → Application

Soit la pile :



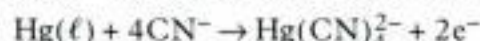
Calculer sa f.e.m.  $\epsilon$  à l'aide des données suivantes :

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = +0,854 \text{ V} ; E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ V}.$$

$$\beta_4(\text{Hg(CN)}_4^{2-}) = 10^{41,5} ; \beta_2(\text{Ag(NH}_3)_2^+) = 10^{7,23}.$$

#### Solution

- 1 Au pôle  $\ominus$ , le mercure Hg (n.o. = 0) est oxydé à l'état d'ion  $\text{Hg(CN)}_4^{2-}$  (n.o.(Hg) = + II) :



- 2 La nappe de mercure liquide est sensible à la concentration en ion  $\text{Hg}^{2+}$  en équilibre avec le complexe :



$$\beta_4 = \frac{[\text{Hg(CN)}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{CN}^-]^4} \quad \text{soit} \quad [\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{Hg(CN)}_4^{2-}]}{\beta_4[\text{CN}^-]^4}.$$

$$E^{\ominus} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Hg}^{2+}].$$

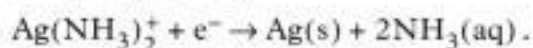
Application numérique :

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{0,01}{10^{41,5} \times 0,1^4} = 3,16 \cdot 10^{-40} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

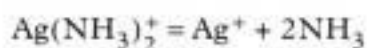
$$E^{\ominus} = 0,854 + \frac{0,059}{2} \log 3,16 \cdot 10^{-40} = -0,3113 \text{ V}.$$

- 3 Les ions  $\text{Ag(NH}_3)_2^+$  contiennent l'élément argent au n.o. = + I.

Il est réduit en argent métallique (n.o. = 0) :



- ④ L'électrode d'argent est sensible aux ions  $\text{Ag}^+$  en équilibre avec le complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  :



$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad \text{soit} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta_2[\text{NH}_3]^2}$$

$$E^\oplus = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log [\text{Ag}^+].$$

*Application numérique :*

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,02}{10^{7,23} \times 0,5^2} = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$E^\oplus = 0,799 + 0,059 \log [\text{Ag}^+].$$

- ④  $e = E^\oplus - E^\ominus = 0,3077 - (-0,3113) = \mathbf{0,619 \text{ V}}.$

# Exercices

## Q.C.M.

### Ex. 1

Dans quel(s) ion(s) le métal est-il au nombre d'oxydation +III ?

- a)  $\text{VO}^{2+}$     b)  $\text{AlO}_2^-$  ;    c)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ;  
d)  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$ .

### Ex. 2

Dans quelle(s) transformation(s), l'élément chlore est-il oxydé ?

- a)  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}^-$  ;    b)  $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{ICl}$  ;  
c)  $\text{OCl}^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$  ;    d)  $\text{OCl}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ .

### Ex. 3

Le nombre d'oxydation de l'élément chlore peut varier de -I à +VII. Dans quel(s) ion(s), l'élément chlore ne peut-il donner lieu à une réaction de dismutation ?

- a)  $\text{Cl}_2$  ; b)  $\text{ClO}^-$  ; c)  $\text{Cl}^-$  ; d)  $\text{ClO}_2^-$  ; e)  $\text{ClO}_3^-$ .

### Ex. 4

La f.e.m. standard de la pile :



est égale à 0,777 V.

Le potentiel standard du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  est égal à :

- a) +0,440 V ;  
b) -0,440 V ;

La réaction spontanée se produisant lorsque la pile débite a pour équation bilan :

- c)  $\text{Cu(s)} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe(s)}$  ;  
d)  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe(s)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ .

Donnée :  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ V/E.S.H.}$

## Niveau 1

### Ex. 5 Équilibrage de demi-équation d'échange électronique

Pour chaque couple ox/réd suivant, établir la demi-équation :

- a)  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$     b)  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

- c)  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$     d)  $\text{NO}_3^-/\text{N}_2$  et  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  .  
e)  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  et  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$  .    f)  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$  .  
g)  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2$  et  $\text{S(s)}/\text{H}_2\text{S(aq)}$  .  
h)  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn(s)}$  et  $\text{Al(OH)}_4^-/\text{Al(s)}$  .  
i)  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{Bi(s)}$  .    j)  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$  .  
k)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg(l)}$  .    l)  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe}^{2+}$  .  
m)  $\text{CuCl}_4^{2-}/\text{CuCl(s)}$  .

### Ex. 6 Équilibrage de réactions d'oxydoréduction

On précisera pour chaque équation-bilan la valeur du nombre  $n$  d'électrons échangés.

- a)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$  .  
b)  $\text{OsO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_3 \rightarrow \text{OsO}_2 + \text{H}_3\text{AsO}_4$  .  
c)  $\text{CuI}_2 + \text{Ce(SO}_4)_3^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{ICl}_2^- + \text{Ce}^{3+}$  .  
d)  $\text{Cu(SCN)}_2 + \text{IO}_3^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{HCN} + \text{ICl}_2^-$  .  
e)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Ag}$  .  
f)  $\text{NO}_3^- + \text{Zn} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Zn}^{2+}$  .

### Ex. 7 Expression de la loi de Nernst

Établir la relation de Nernst pour les couples suivants :

- a)  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$  .    b)  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb(s)}$  .  
c)  $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb(s)}$  .    d)  $\text{AgBr(s)}/\text{Ag(s)}$  .  
e)  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2(\text{aq})$  .    f)  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2$  .  
g)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg(l)}$  .    h)  $\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})$  .

## Applications de la formule de Nernst

### Ex. 8 Potentiels d'électrode

Bien que cette grandeur n'ait pas de signification physique, puisque l'on ne peut mesurer qu'une différence de potentiel,  $E$  est donné par la relation de Nernst.

1) Calculer le potentiel d'une électrode inattaquable, en platine (Pt), plongeant dans les solutions :

- a)  $\text{MnO}_4^-$  ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ;  
 $\text{Mn}^{2+}$  ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ;  
 $\text{H}^+$  ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) .  
b)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ;  
 $\text{Cr}^{3+}$  ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ;  
 $\text{H}^+$  ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) .



2) Calculer le potentiel d'une électrode d'argent placée dans les solutions :

- a)  $\text{Ag}^+$  ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).  
 b)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ;  
 $\text{NH}_3$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Données :

Couples	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$
$E^0 / \text{V}$	1,51	1,33	0,80

Constante globale de formation :

$$\beta_2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 10^{7,23}.$$

### Ex. 9 Autre potentiel d'électrode

Une lame de platine plonge dans une solution équimolaire à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , dont le pH est amené à 5.

Calculer son potentiel de Nernst.

Données :  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;

$$\text{p}K_{s1}(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})) = 37,2 ;$$

$$\text{p}K_{s2}(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})) = 14,7.$$

### Ex. 10 Influence du potentiel sur les concentrations

On plonge un fil de platine dans une solution contenant les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  telle que :

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- a) Quel est le potentiel pris par le fil ?  
 b) On impose à l'électrode précédente un potentiel égal à 0,73 V et on attend que l'équilibre soit établi. Quelles sont les concentrations finales en ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ?  
 c) Même question si  $E = 0,63 \text{ V}$ .  
 d) À quel potentiel faut-il porter l'électrode pour que  $[\text{Fe}^{3+}]$  soit égal à  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ?

Donnée :

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,68 \text{ V dans } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ à } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

### Ex. 11 Constantes de réaction

Déterminer, à l'aide des données ci-dessous, les constantes des réactions a), c), f) de l'exercice 6 :

Couples	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}$
$E^0 / (\text{V})$	0,77	0,15	0,446
Couples	$\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
$E^0 / (\text{V})$	0,87	-0,763	1,33

## Piles électrochimiques

### Ex. 12 Pile mettant en jeu les deux couples $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$

Dans les conditions standard (toutes les concentrations étant égales à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) la f.e.m. standard de la pile est égale à  $e^0 = 0,02 \text{ V}$ .

a) Écrire les deux demi-équations relatives aux deux couples.

b) En déduire la réaction spontanée se produisant dans la pile sachant que les ions  $\text{Hg}_2^{2+}$  sont oxydés en ions  $\text{Hg}^{2+}$ .

c) Donner une écriture schématique de la pile en utilisant deux électrodes de platine. Où se trouvent respectivement l'anode et le cathode ?

d) Quelle est la valeur de  $E^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}$  sachant que  $E^0_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2} = 0,94 \text{ V}$ .

e) Lors du fonctionnement de la pile il y a formation de  $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'ions  $\text{Hg}^{2+}$ , déterminer les variations des quantités de matière des autres réactifs et produits.

### Ex. 13 La pile Daniell



On réalise une pile Daniell en utilisant deux solutions de 100 mL en ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  aux concentrations respectives  $c_1 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $c_2 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

a) Déterminer pour cette pile : sa f.e.m., la réaction spontanée se produisant lorsque la pile débite.

Par ajout de soude solide, le pH de la solution de cuivre II est amené à 12.

b) Calculer la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  restant.

c) Déterminer  $E_{\text{Cu}}$ . Comparer avec  $E_{\text{Zn}}$ . Quelle est la nouvelle f.e.m. de la pile ?

d) Quelle est la réaction spontanée se produisant lorsque la pile débite ?

Données :  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ V}$  ;

$$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ V} ;$$

$$\text{p}K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{s}) = 19,2.$$

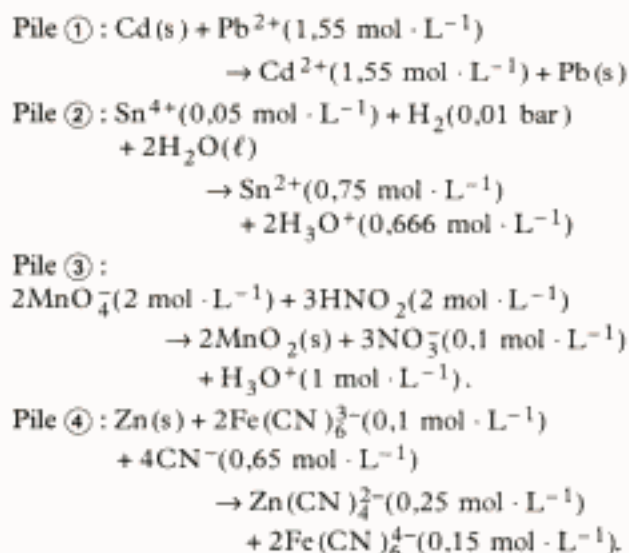
### Ex. 14 Réactions de piles

Pour chaque réaction spontanée se produisant dans une pile, les concentrations initiales des différents réactifs et produits sont données.

a) Préciser le contenu du compartiment anodique, du compartiment cathodique.

b) Déterminer la f.e.m. de la pile en précisant auparavant les valeurs de  $E^\oplus$  et de  $E^\ominus$ .





Données :

Couple	E° en V
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	-0,403
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	-0,126
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2$	1,689
$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	0,94
$\text{Zn(CN)}_4^{2-}/\text{Zn}$	-1,26
$\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$	0,36

## Indications

### Ex. 5

Utiliser la technique proposée dans le cours : équilibrage des atomes puis équilibrage des charges. On doit retrouver les électrons du côté de l'oxydant.

### Ex. 6

Séparer chaque équation bilan en deux demi-équations d'échange électronique.

a) Ce sont les éléments iode et soufre qui changent de nombre d'oxydation.

### Ex. 8

Appliquer systématiquement l'expression de la

relation de Nernst et remplacer par les concentrations fournies.

### Ex. 9

Est-ce que les deux hydroxydes se forment ?

### Ex. 10

Faire un bilan matière pour les transformations des différents ions.

### Ex. 13

b) À ce pH, il y a formation d'un précipité.

d) Il y a un nouveau couple d'oxydoréduction.

# Solutions des exercices

## Q.C.M.

### Exercice 1



Dans un ion, la somme des nombres d'oxydation des éléments est égale à la charge de l'ion. Par convention  $n.o.(O) = -II$  et  $n.o.(H) = +I$ .

- a)  $n.o.(V) + n.o.(O) = +2$  ; par convention  $n.o.(O) = -II$   
d'où  $n.o.(V) = -IV$ .
- b)  $n.o.(Al) + 2n.o.(O) = -1 \Rightarrow n.o.(Al) = +III$ .
- c) L'ion cyanure porte une charge  $-1$ .  
 $n.o.(Fe) - 6 = -4 \Rightarrow n.o.(Fe) = +II$ .
- d) La molécule d'eau n'est pas chargée, chaque atome de chlore correspond à un ion chlorure.  
 $n.o.(Cr) - 2 = +1 \Rightarrow n.o.(Cr) = +III$ .

**Bonnes réponses : b) et d).**

### Exercice 2



Une oxydation correspond à une augmentation du nombre d'oxydation de l'élément. À l'inverse, une réduction correspond à une diminution du nombre d'oxydation de l'élément.

- a)  $Cl_2 \rightarrow ClO^-$  : oxydation.  
 $\begin{array}{ccc} 0 & & +I \end{array}$
- b)  $Cl_2 + I_2 \rightarrow 2 I-Cl$  (chlorure d'iode) : réduction.  
 $\begin{array}{ccccc} 0 & 0 & & +I & -I \end{array}$
- c)  $ClO^- \rightarrow ClO_3^-$  : oxydation.  
 $\begin{array}{ccc} +I & & +V \end{array}$
- d)  $ClO^- \rightarrow Cl^-$  : réduction.  
 $\begin{array}{ccc} +I & & -I \end{array}$

**Bonnes réponses : a) et c).**

### Exercice 3



On parle de réaction de dismutation lorsque dans une réaction le même élément est à la fois oxydé et réduit.

Dans la demi-réaction d'oxydation, le n.o. de l'élément augmente, alors qu'il diminue dans la demi-réaction de réduction.

Donc un élément ne peut **pas** donner de réaction de dismutation s'il est à son degré d'oxydation minimal ou maximal.

- a)  $Cl_2$  :  $n.o.(Cl) = 0$ .
- b)  $ClO^-$  :  $n.o.(Cl) = +I$ .
- c)  $Cl^-$  :  $n.o.(Cl) = -I$ .
- d)  $ClO_2^-$  :  $n.o.(Cl) = +III$ .

e)  $\text{ClO}_3^-$  : n.o.(Cl) = + V .

Le n.o. de Cl peut varier de -I à +VII .

**Bonnes réponses : a) ; b) ; d) ; e).**

#### Exercice 4

Dans les conditions standard :

$$e^0 = E^0(\text{pôle } \oplus) - E^0(\text{pôle } \ominus) ;$$

$$e^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 .$$

$$e^0 = 0,777 \text{ V} ; E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ V} \text{ d'où } E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ V} .$$

**Bonne réponse : a).**

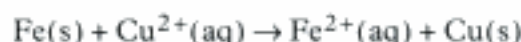


Les polarités des deux électrodes étant précisées, nous connaissons les demi-équations se produisant à leurs surfaces.

Au pôle  $\ominus$ , oxydation anodique :  $\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$  .

Au pôle  $\oplus$ , réduction cathodique :  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$  .

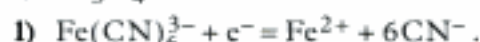
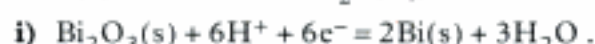
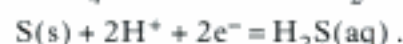
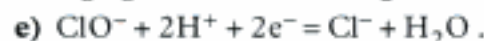
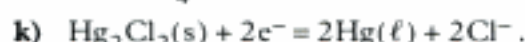
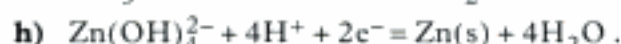
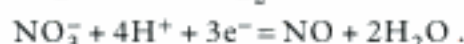
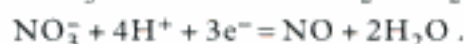
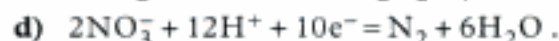
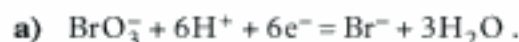
D'où l'équation de la réaction spontanée :



**Bonne réponse : d).**

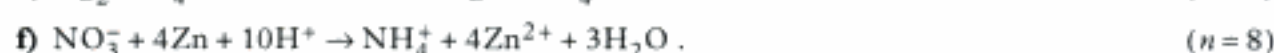
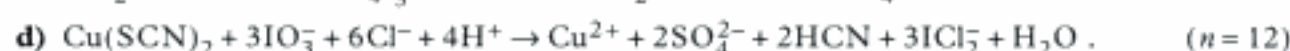
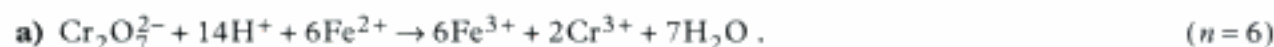
## Exercices de niveau 1

#### Exercice 5



#### Exercice 6

En ayant au préalable équilibré les demi-équations de transfert électronique, on obtient :



## Exercice 7



- Pour un ion ou une molécule en solution diluée :  $a_B \approx \frac{c_B}{c^0}$  avec  $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Pour un solide ou un liquide non miscible :  $a_B = 1$ .
- Pour le solvant eau :  $a_B = 1$ .
- Pour un gaz au-dessus d'une solution :  $a_B = \frac{p_B}{p^0}$  avec  $p^0 = 1 \text{ bar}$ .

a)  $E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$ .

b)  $E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pb}^{2+}]$ .

c)  $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- = \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$  :  $E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$ .

d)  $\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-$  :  $E = E^0 + 0,059 \log \frac{1}{[\text{Br}^-]}$ .

e)  $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$  :  $E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}_2]^{1/2}} - 0,059 \times \frac{6}{5} \text{pH}$ .

f)  $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$  :  $E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{p_{\text{O}_2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]} - 0,059 \text{pH}$ .

g)  $E = E^0 - 0,059 \log [\text{Cl}^-] = E^0 + 0,059 \text{pCl}$ .

h)  $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  :  $E = E^0 - 0,059 \text{pH} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{HClO}]^2}{p_{\text{Cl}_2}}$ .

## Exercice 8

1) a)  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{0,2 \times (10^{-1})^8}{2 \cdot 10^{-4}} \approx 1,45 \text{ V}.$$

b)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,33 + \frac{0,059}{6} \log \frac{10^{-4} \times (10^{-1})^{14}}{(10^{-3})^2} = 1,21 \text{ V}.$$

2) Une électrode d'argent est sensible à l'activité en ions argent de la solution dans laquelle elle est placée :

$$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s}) ; \quad E = E^0 + 0,059 \log [\text{Ag}^+].$$

a)  $E = 0,8 + 0,059 \log 10^{-3} = 0,62 \text{ V}$ .

b) La concentration en ions  $\text{Ag}^+$  est fixée par  $\beta_2$ .

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{10^{-3}}{10^{7,23} \times 1^2} = 5,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{donc} \quad E = 0,196 \text{ V}.$$



## Exercice 9

Sous quelle forme se trouvent les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  à  $\text{pH} = 5$  ?

Effectuons les quotients de réaction initiaux :

$$Q_{r,1} = [\text{Fe}^{3+}]_i [\text{OH}^-]_i^3 = 10^{-2} \times (10^{-14+5})^3 = 10^{-29} > K_{s_1} = 10^{-37,2}.$$

**Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont sous forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ .**

$$Q_{r,2} = [\text{Fe}^{2+}]_i [\text{OH}^-]_i^2 = 10^{-2} \times (10^{-14+5})^2 = 10^{-20} < K_{s_2} = 10^{-14,7}.$$

**Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  restent sous forme aqueuse.**

$$\text{D'où } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{s_1}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{10^{-37,2}}{10^{-27}} = 6,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$E_{\text{Pt}} = 0,77 + 0,059 \log \frac{6,3 \cdot 10^{-11}}{10^{-2}} = 0,286 \text{ V}.$$

## Exercice 10

$$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} ; E = E^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

a)  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$  donc  $E_{\text{Pt}} = E^0 = 0,68 \text{ V}$ .

b)  En augmentant le potentiel, on oxyde une quantité  $x$  d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  en ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

$$0,73 = 0,68 + 0,059 \log \frac{10^{-2} + x}{10^{-2} - x} \quad \text{donc} \quad x = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \quad [\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c)  En diminuant le potentiel, on réduit une quantité  $y$  d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

$$0,63 = 0,68 + 0,059 \log \frac{10^{-2} - y}{10^{-2} + y} \quad \text{donc} \quad y = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \quad [\text{Fe}^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

d) Conservation de la matière :  $[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Si  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  alors  $[\text{Fe}^{2+}] \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$E = 0,68 + 0,059 \log \frac{10^{-6}}{2 \cdot 10^{-2}} = 0,426 \text{ V}.$$

## Exercice 11

 On a  $\log K_R = \frac{n}{0,059} (E_f^0 - E_j^0)$  avec  $E_f^0 > E_j^0$  pour les réactions considérées dans cet exercice.

Réaction a) :  $\log K_R = \frac{6}{0,059} (1,33 - 0,77)$  donc  $K_R = 8,9 \cdot 10^{56}$ .

Réaction e) :  $\log K_R = \frac{2}{0,059} (0,446 - 0,15)$  donc  $K_R = 1,1 \cdot 10^{10}$ .

Réaction f) :  $\log K_R = \frac{8}{0,059} (0,87 + 0,763)$  donc  $K_R = 10^{221}$ .

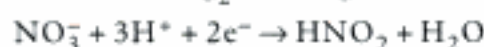
Les trois réactions envisagées sont **totales** dans le sens où elles sont écrites : elles se poursuivent jusqu'à la **consommation totale d'un réactif**.

## Exercice 12

a) Couple  $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$  :  $2\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$ .

Couple  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$  :  $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

b) La réaction spontanée se produisant lorsque la pile débite est la somme :



c) Au pôle  $\ominus$  : demi-réaction d'oxydation : couple  $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ .

Au pôle  $\oplus$  : demi-réaction de réduction : couple  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ .

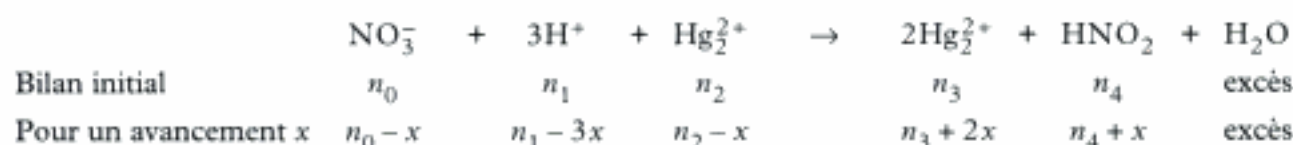
Schéma de la pile :



d)  $e^0 = E^{\oplus} - E^{\ominus} = E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^0 - E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}^0$

$$0,02 = 0,94 - E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}^0 \Rightarrow E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}^0 = 0,92 \text{ V}.$$

e) À partir de l'équation bilan :



Or  $2x = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow x = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ , D'où :

$$\Delta n_{\text{NO}_3^-} = \Delta n_{\text{Hg}_2^{2+}} = -3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ; \Delta n_{\text{H}^+} = -9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

$$\Delta n_{\text{HNO}_2} = +3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ; \Delta n_{\text{Hg}_2^{2+}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

## Exercice 13

a) Au pôle  $\ominus$  :  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$ .

$$\text{D'où } E^{\ominus} = E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \log c_1$$

$$E^{\ominus} = -0,763 + 0,0295 \log 0,1 = -0,7925 \text{ V}$$

Au pôle  $\oplus$  :  $2e^- + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu(s)}$ .

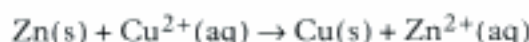
$$\text{D'où } E^{\oplus} = E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \log c_2$$

$$E^{\oplus} = 0,337 + 0,0295 \log 0,01 = 0,278 \text{ V}$$

On en déduit  $e_1 = E^{\oplus} - E^{\ominus} = 0,278 - (-0,7925) = 1,0705 \text{ V}$ .

**f.e.m. de la pile Daniell :  $e_1 = 1,07 \text{ V}$ .**

Réaction lorsque la pile débite : c'est la somme des deux demi-réactions se produisant spontanément aux électrodes :



- b)  En présence de soude, il y a formation du précipité de  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$  bleu et la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  diminue.



Les concentrations des ions satisfont la constante de solubilité  $K_s = [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})][\text{OH}^{-}]^2$ .

$$\text{pH} = 12 \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^{-}]^2} = \frac{10^{-19,2}}{(10^{-2})^2} = 6,3 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- c) L'électrode en cuivre est toujours sensible à la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ .

$$E'_{\text{Cu}} = 0,337 + 0,0295 \log 6,3 \cdot 10^{-16} = -0,1114 \text{ V}.$$

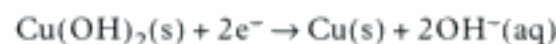
$$\text{On a } E'_{\text{Cu}} > E_{\text{Zn}}.$$

$$\text{D'où } e_2 = E'_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = -0,1114 - (-0,7925) = 0,6811 \text{ V}.$$

$$\text{Nouvelle f.e.m. } e_2 = 0,6811 \text{ V}.$$

- d) Au pôle  $\ominus$  :  $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$ .

Au pôle  $\oplus$ , il faut tenir compte du cuivre II à l'état d'hydroxyde de cuivre :



Nouvelle réaction spontanée :



## Exercice 14

-  Dans le compartiment anodique, il se produit une demi-réaction d'oxydation ; dans le compartiment cathodique il se produit une demi-réaction de réduction.

**Pile ①**

- a) Le cadmium Cd est oxydé à l'état d'ions  $\text{Cd}^{2+}$ , alors que les ions  $\text{Pb}^{2+}$  sont réduits à l'état de plomb :



- b) Au pôle  $\oplus$  :  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}$ .

$$E^{\oplus} = E_{\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pb}^{2+}] = -0,126 + 0,0295 \log 1,55$$

$$E^{\oplus} = -0,1204 \text{ V}.$$

$$\text{Au pôle } \ominus : \text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-}.$$

$$E^{\ominus} = E_{\text{Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cd}^{2+}] = -0,403 + 0,0295 \log 1,55$$

$$E^{\ominus} = -0,3974 \text{ V}.$$

$$e_1 = E^{\oplus} - E^{\ominus} = -0,1204 - (-0,3974) = +0,277 \text{ V}.$$

**Pile ②**

- a) L'ion  $\text{Sn}^{4+}$  est réduit en ion  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{H}_2$  est oxydé en  $\text{H}^{+}$  :



- b) Au pôle  $\ominus$  :  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ .

$$E^{\ominus} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \text{ avec } E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ V}.$$

Au pôle  $\oplus$  :  $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ .

$$E^{\oplus} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}.$$

$$\text{D'où } e_2 = E^{\oplus} - E^{\ominus} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} - \left( \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \right).$$

Application numérique :

$$e_2 = 0,15 + 0,0295 \log \frac{0,05}{0,75} - 0,0295 \log \frac{0,666^2}{0,01}.$$

$$e_2 = 66,7 \text{ mV}.$$

### Pile ③

a) Les ions  $\text{MnO}_4^-$  (n.o.(Mn) = + VII) sont réduits en  $\text{MnO}_2$  (n.o.(Mn) = + IV) dans le compartiment cathodique.

L'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  (n.o.(N) = + III) est oxydé en ion nitrate  $\text{NO}_3^-$  (n.o.(N) = + V) dans le compartiment anodique.



b) Au pôle  $\ominus$  :  $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^-$ .

$$E^{\ominus} = E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^3}{[\text{HNO}_2]}.$$

$$E^{\ominus} = 0,94 + 0,0295 \log \frac{0,1 \times 1^3}{2} = 0,9016 \text{ V}.$$

Au pôle  $\oplus$  :  $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$ .

$$E^{\oplus} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 + \frac{0,059}{3} \log [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^4.$$

$$E^{\oplus} = 1,689 + \frac{0,059}{3} \log (2 \times 1^4) = 1,6949 \text{ V}.$$

$$e_3 = E^{\oplus} - E^{\ominus} = 1,6949 - 0,9016.$$

$$e_3 = 0,793 \text{ V}.$$

### Pile ④

a) Le zinc est oxydé à l'état d'ion  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  (n.o.(Zn) = + II).

Dans  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , n.o.(Fe) = + III ; dans  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , n.o.(Fe) = + II.

L'élément fer est réduit de + III à + II dans le compartiment cathodique.



b) Au pôle  $\ominus$  :  $\text{Zn} + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^-$ .

$$E^{\ominus} = E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{CN}^-]^4}.$$

$$E^{\ominus} = -1,26 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,25}{0,65^4} = -1,256 \text{ V}.$$



Au pôle  $\oplus$  :  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  .

$$E^{\oplus} = E^{\ominus}_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} .$$

$$E^{\oplus} = 0,36 + 0,059 \log \frac{0,1}{0,15} = 0,3496 \text{ V} .$$

$$e_4 = E^{\oplus} - E^{\ominus} = 0,3596 - (-1,256) .$$

$$e_4 = +1,6056 \text{ V} .$$

# Partie 4

## *Architecture de la matière*

### Plan de la partie 4

<b>Chapitre 6 :</b> Configuration électronique des atomes .....	147
<b>Chapitre 7 :</b> Structures électronique et géométrie des molécules .....	171
<b>Chapitre 8 :</b> Structure et organisation de la matière condensée : cristaux métalliques .....	197
<b>Chapitre 9 :</b> Cristaux ioniques, moléculaires et covalents .....	223

Hidden page

# Configuration électronique des atomes

## Introduction

Nous savons que l'énergie des atomes est quantifiée. L'existence de spectres de raies a été mise en évidence dans le cours de terminale S.

Mais comment représenter les électrons dans un atome ?

L'utilisation des nombres quantiques, en plus du nombre quantique principal  $n$ , permet de caractériser ces électrons, d'accéder aux différents niveaux d'énergie et de donner la configuration électronique de l'atome dans l'état fondamental.

### Plan du chapitre 6

<b>A. Niveaux d'énergie électronique d'un atome</b> .....	148
1. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène .....	148
2. Interprétation du spectre d'émission .....	149
3. Les spectres d'émission des autres atomes .....	150
<b>B. Les nombres quantiques</b> .....	150
1. Les nombres quantiques $n$ , $\ell$ et $m_\ell$ .....	150
2. Le nombre quantique de spin $m_s$ .....	152
3. Niveaux d'énergie des électrons dans un atome .....	152
<b>C. Configuration électronique d'un atome ou d'un ion dans l'état fondamental</b> ..	153
1. Principe d'exclusion de Pauli .....	153
2. Règle de Klechkowsky .....	154
3. Règle de Hund .....	155
<b>D. Retour à la classification périodique</b> .....	157
1. Électrons de valence, électrons de cœur. ....	157
2. Évolution des propriétés chimiques de quelques corps purs simples. ....	157
<b>Méthodes</b>	
L'essentiel ; mise en œuvre .....	159
<b>Énoncés des exercices</b> .....	162
<b>Indications</b> .....	164
<b>Solutions des exercices</b> .....	165



# A. Niveaux d'énergie électronique d'un atome

## A.1. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Lors d'une décharge électrique dans un tube contenant du dihydrogène sous une pression voisine de  $10^{-3}$  bar, on observe l'émission d'une couleur rouge. L'analyse spectrale des radiations émises montre la présence d'un spectre de raies de longueurs d'onde bien précises.

Longueur d'onde $\lambda$ /nm	410,17	434,05	486,13	656,27
Couleur observée	violet	indigo	bleu	rouge
Nombre d'onde $\bar{\nu}/\text{m}^{-1} = \frac{1}{\lambda}$	2 438 013	2 303 882	2 057 062	1 523 763

1. Johann Jakob Balmer, physicien suisse, 1825-1898. Spécialiste à son époque de l'étude des spectres d'émission des gaz excités, il proposa en 1885 la formule qui porte son nom.

Dès 1885, le physicien suisse Johann Balmer<sup>1</sup> avait remarqué qu'il existait une relation linéaire entre ces quatre nombres d'onde et  $\frac{1}{n^2}$ ,  $n$  prenant les valeurs successives 6, 5, 4 et 3. Il proposa alors une équation qui permettait de relier la longueur d'onde  $\lambda$  de la raie d'émission au nombre  $n$  :

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \left| \begin{array}{l} \lambda \text{ longueur d'onde (m)} \\ \bar{\nu} \text{ nombre d'onde (m}^{-1}\text{)} \\ R_H \text{ constante (m}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

2. Johannes Robert Rydberg, 1854-1919. Physicien suédois, il mit en évidence l'importance de la constante qui porte son nom, dans la théorie de la structure atomique.

Dans cette relation,  $R_H$  est la constante de Rydberg<sup>2</sup> associée à l'hydrogène :

$$R_H = 1,096\,77 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

3. Friedrich Paschen, physicien allemand, 1865-1947. Spécialiste du domaine des radiations infrarouges qu'il appliqua aux spectres d'émission de l'hydrogène et de l'hélium.

L'étude expérimentale un peu plus complète du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène fait apparaître un certain nombre de raies dans les domaines ultraviolet et infrarouge. La figure 1 propose trois séries de raies, chacune convergeant vers une limite. Theodore Lyman, Johann Balmer et Friedrich Paschen<sup>3</sup> ont mis en évidence ces séries qui portent leurs noms.

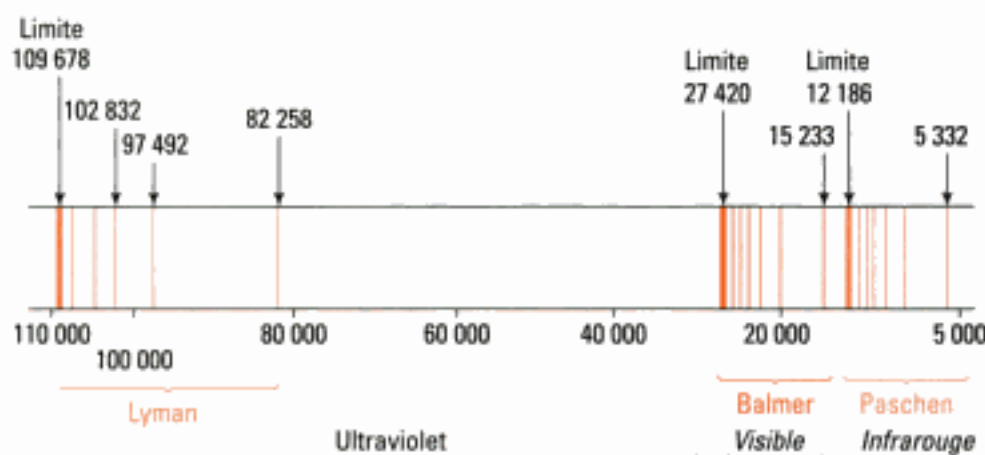


Fig. 1 – Une partie du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Tous les nombres d'onde sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .

Les nombres d'onde de toutes les raies du spectre sont liées par la **formule de Rydberg** :

$$\bar{\nu}_{n \rightarrow m} = \frac{1}{\lambda_{n \rightarrow m}} = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

$m$  et  $n$  sont des entiers positifs avec  $n > m$ .

## A.2. Interprétation du spectre d'émission

L'émission par l'atome d'hydrogène excité d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  ou de fréquence  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ , avec  $c$  la célérité de la lumière dans le vide, correspond à l'émission d'un photon d'énergie  $E = h\nu$ . L'obtention d'un spectre de raies au lieu d'un spectre continu montre que l'atome excité ne prend que des valeurs discrètes d'énergie : **l'énergie est quantifiée**.

### Propriété 1

La transition entre deux niveaux  $E_n$  et  $E_m$  se fait par l'émission d'un photon d'énergie :

$$\begin{aligned} \frac{hc}{\lambda_{n \rightarrow m}} &= h\nu_{n \rightarrow m} \\ &= E_n - E_m \end{aligned}$$

$c$  célérité de la lumière dans le vide ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 $h$  constante de Planck ( $\text{J} \cdot \text{s}$ )  
 $\lambda$  longueur d'onde de la transition ( $\text{m}$ )  
 $\nu$  fréquence ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $E_n, E_m$  énergies des niveaux  $E_n$  et  $E_m$  ( $\text{J}$ )

et  $c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ .

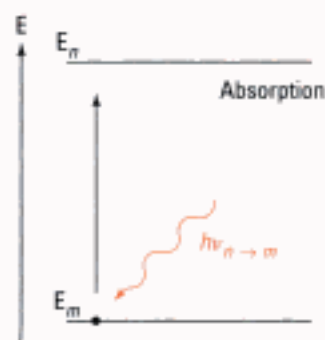


Fig. 2 a – Diagramme énergétique lors de l'absorption d'un photon (excitation).

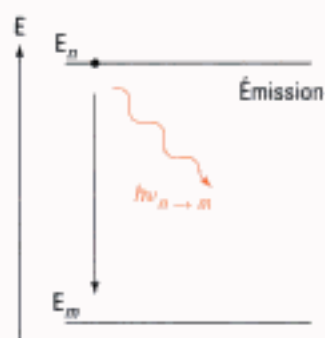


Fig. 2 b – Diagramme énergétique lors de l'émission d'un photon (désexcitation).

L'entier  $n$  est le **nombre quantique principal**. Il prend toutes les valeurs entières de 1 à  $+\infty$ .

L'émission et l'absorption d'énergie par un atome correspondent à une transition entre deux niveaux de nombre quantique principal différents  $n$  et  $m$ , par exemple avec  $n > m$ .

Lors de l'excitation, l'énergie de l'atome passe de  $E_m$  à  $E_n$  avec  $E_n > E_m$ . Lors de la désexcitation, l'énergie passe de  $E_n$  à  $E_m$  ou à une autre valeur d'énergie quantifiée (fig. 2 a et 2 b).

L'énergie  $E_n$  d'un niveau quantique principal  $n$  ne dépend que de  $n$ .

### Propriété 2

L'énergie  $E_n$  du niveau quantique principal  $n$  d'un atome d'hydrogène s'écrit :

$$E_n = -\frac{13,598}{n^2} \text{ (en eV)} \quad \text{ou} \quad E_n = -\frac{1\,312}{n^2} \text{ (en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

$n = 1$  correspond au niveau fondamental.

$n > 1$  correspond à un état excité.

Attention à la conversion d'unités :

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \times 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

## A.3. Les spectres d'émission des autres atomes

On réalise expérimentalement et sans difficulté l'excitation de nombreux atomes en phase vapeur.

L'étude des lumières émises met en évidence la formation d'un spectre de raies avec des longueurs d'onde bien précises.

Ainsi le sodium excité émet un doublet D dans le spectre de la lumière jaune, ces deux raies ont les longueurs d'ondes :

$$\lambda_{D_1} = 588,996 \text{ nm} ; \quad \lambda_{D_2} = 589,593 \text{ nm} .$$

L'interprétation de ces spectres est moins aisée et nécessite l'introduction d'autres nombres quantiques.

## B. Les nombres quantiques

Le monde microscopique que nous abordons lors de l'étude des atomes ne peut être décrit à l'aide de la seule mécanique de Newton. Il est nécessaire d'utiliser la **mécanique quantique**.

Nous allons seulement utiliser les résultats permettant d'expliquer le comportement de l'hydrogène ainsi que des atomes polyélectroniques.

### B.1. Les nombres quantiques $n$ , $\ell$ et $m_\ell$

Le premier résultat de la mécanique quantique montre que l'on ne peut pas connaître avec précision la position d'un électron autour d'un noyau. Seule est calculable la probabilité de trouver l'électron dans une région donnée de l'espace autour du noyau.

La zone de l'espace où la densité de probabilité de présence est élevée est appelée une **orbitale atomique**<sup>1</sup> (O.A.).

Cette orbitale atomique est caractérisée par trois nombres quantiques appelés respectivement principal, secondaire ou azimutal et magnétique. Chacun de ces nombres quantiques a une valeur entière (ou nulle).

#### Définition 1

- Le **nombre quantique principal**  $n$  prend toute valeur entière positive :  $n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$
- Le **nombre quantique secondaire** ou azimutal  $\ell$  prend toutes les valeurs entières positives entre 0 et  $n - 1$ .
- Le **nombre quantique magnétique**  $m_\ell$  prend toutes les valeurs entières entre  $-\ell$  et  $\ell$  en incluant 0.

#### B.1.1 – Le nombre quantique principal $n$

Ce nombre quantique désigne la **couche**<sup>2</sup> électronique. Une grande valeur de  $n$  indique que la couche est plus volumineuse et d'énergie plus élevée qu'une couche ayant un  $n$  plus petit.

Pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes<sup>3</sup> l'énergie des électrons ne dépend que de  $n$ , par conséquent pour une couche donnée toutes les sous-couches ont la même énergie<sup>4</sup>.

1. Orbitale atomique : zone de forte densité de probabilité de présence d'un électron autour du noyau.

2. Couche : la représentation énergétique des électrons autour du noyau de l'atome peut être représentée par une structure électronique en couches et en sous-couches.

3. Ion hydrogénoïde : ion ne possédant qu'un seul électron externe ( ${}_2\text{He}^+$ ,  ${}_3\text{Li}^{2+}$ ,  ${}_4\text{Be}^{3+}$ , ...).

4. Énergies relatives d'une couche  $n$  pour un atome d'hydrogène ou un ion hydrogénoïde :





### B.1.2 – Le nombre quantique secondaire ou azimutal $\ell$

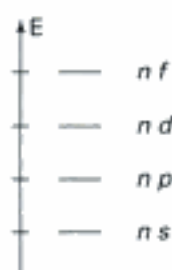
On peut considérer que le nombre quantique  $\ell$  détermine la forme spatiale d'une orbitale atomique. À chaque valeur de  $\ell$  correspond à une lettre minuscule  $s, p, d, f$  :

Valeur de $\ell$	0	1	2	3
Lettre utilisée	$s$	$p$	$d$	$f$

Ces lettres  $s, p, d$  et  $f$  désignent la **sous-couche** électronique. On utilise souvent pour nommer plus précisément une sous-couche l'association du nombre quantique principal (couche) et du nombre quantique secondaire (sous-couche). Par exemple une sous-couche avec  $n = 2$  et  $\ell = 1$  est appelée une sous-couche  $2p$ , une sous-couche avec  $n = 4$  et  $\ell = 2$  est appelée une sous-couche  $4d$ .

Pour un atome ou un ion avec deux électrons ou plus, l'énergie des électrons dépend de  $n$  et de  $\ell$  et par conséquent dans une couche chaque sous-couche a une énergie différente<sup>1</sup>.

1. Énergies relatives d'une couche  $n$  pour un atome poly-électronique :



### B.1.3 – Le nombre quantique magnétique $m_\ell$

Le nombre quantique  $m_\ell$  caractérise l'orientation spatiale d'une orbitale atomique. Dans une sous-couche il y a autant d'orbitales atomiques que de différentes valeurs de  $m_\ell$ .

**Exemple :** Calcul du nombre des O.A. pour  $n = 4$

Si  $n = 4$ , alors  $\ell$  peut prendre quatre valeurs : 0, 1, 2 et 3

$\ell = 0 \Rightarrow m_\ell = 0$  soit une O.A. «  $4s$  »

$\ell = 1 \Rightarrow m_\ell = -1, 0$  et  $1$  soit trois O.A. «  $4p$  »

$\ell = 2 \Rightarrow m_\ell = -2, -1, 0, 1$  et  $2$  soit cinq O.A. «  $4d$  »

$\ell = 3 \Rightarrow m_\ell = -3, -2, -1, 0, 1, 2$  et  $3$  soit sept O.A. «  $4f$  »

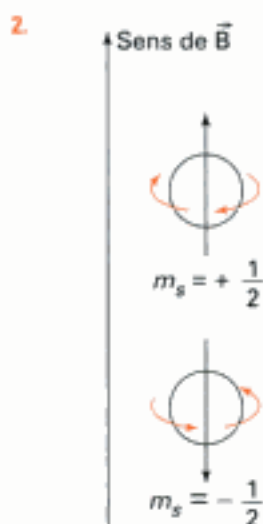
Nous résumons tous ces résultats dans le tableau suivant :

Valeurs de $n$	Valeurs de $\ell$	Nom de la sous-couche	Valeurs de $m_\ell$	Nombre d'O.A.
1	0	$1s$	0	1
2	0	$2s$	0	1
	1	$2p$	$-1 ; 0 ; 1$	3
3	0	$3s$	0	1
	1	$3p$	$-1 ; 0 ; 1$	3
	2	$3d$	$-2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2$	5
4	0	$4s$	0	1
	1	$4p$	$-1 ; 0 ; 1$	3
	2	$4d$	$-2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2$	5
	3	$4f$	$-3 ; -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 ; 3$	7

**Tableau 1** - Les nombres quantiques pour les quatre premières couches d'un atome.



1. L'analogie avec le mouvement de rotation d'une sphère s'arrête là, car l'explication du spin de l'électron se trouve dans la mécanique quantique relativiste.



Les deux sens de rotation de l'électron sur lui-même et les nombres de spin correspondants.

## B.2. Le nombre quantique de spin $m_s$

### B.2.1 – Son origine

L'étude du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène obtenu avec une excellente résolution révèle une structure fine, c'est-à-dire un dédoublement de certaines raies là où la théorie ne prévoyait qu'une raie.

Pour expliquer ces observations, les chercheurs ont été amenés à faire l'hypothèse que **l'électron peut être doté d'un moment cinétique intrinsèque** comme une particule de dimensions non nulles qui tournerait sur elle-même, d'où le nom de *spin* donné à ce phénomène<sup>1</sup>.

### B.2.2 – Le nombre quantique magnétique de spin $m_s$

#### Définition 2

Les électrons ont un quatrième nombre quantique, le **nombre quantique magnétique de spin  $m_s$** , permettant de distinguer leur sens de rotation lorsqu'ils sont dans un champ magnétique<sup>2</sup>.

$m_s$  prend deux valeurs  $m_s = +\frac{1}{2}$  et  $m_s = -\frac{1}{2}$ .

Représentations formelles des orientations possibles du spin d'un électron :

$$\uparrow m_s = +\frac{1}{2} \quad \downarrow m_s = -\frac{1}{2}$$

## B.3. Niveaux d'énergie des électrons dans un atome

### B.3.1 – L'atome d'hydrogène, les ions hydrogénoïdes

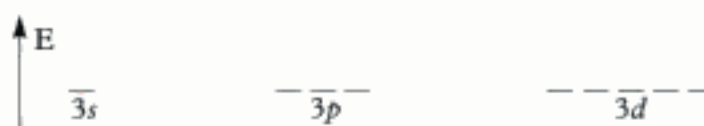
Ces espèces ont toutes un seul électron périphérique.

L'énergie des sous-couches ne dépend que du nombre quantique principal  $n$  (fig. 3). Les sous-couches ayant la même valeur de  $n$ , donc appartenant à la même couche, ont la même énergie.

On dit que ces **sous-couches sont dégénérées**.

*Exemple :*

L'électron appartenant à l'une des sous-couches  $3s$  ou  $3p$  ou  $3d$  a la même énergie quelle que soit la sous-couche envisagée.

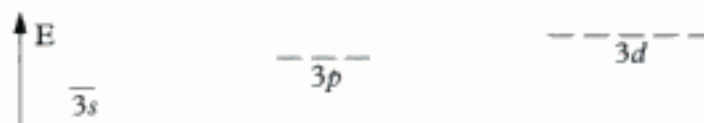


### B.3.2 – Atomes et ions polyélectroniques

Pour les atomes ou les ions ayant deux électrons ou plus, l'énergie d'une sous-couche dépend de  $n$  et de  $\ell$ , l'énergie d'un électron dépend de la couche et de la sous-couche (fig. 4).

Il y a une **levée de dégénérescence de l'énergie**.

*Exemple :*



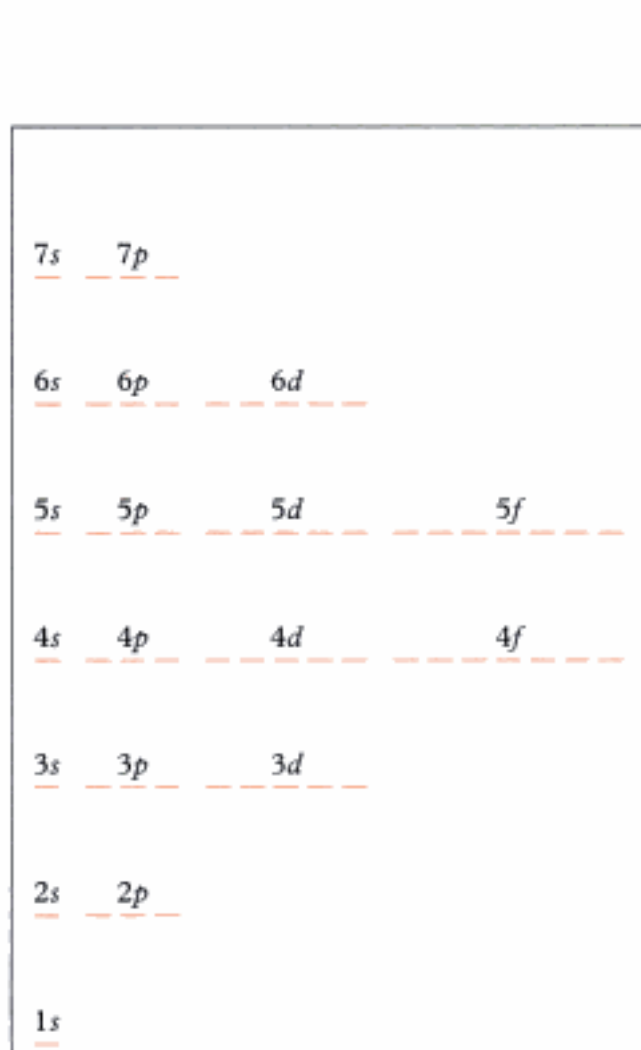


Fig. 3 - Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes (échelle non respectée).

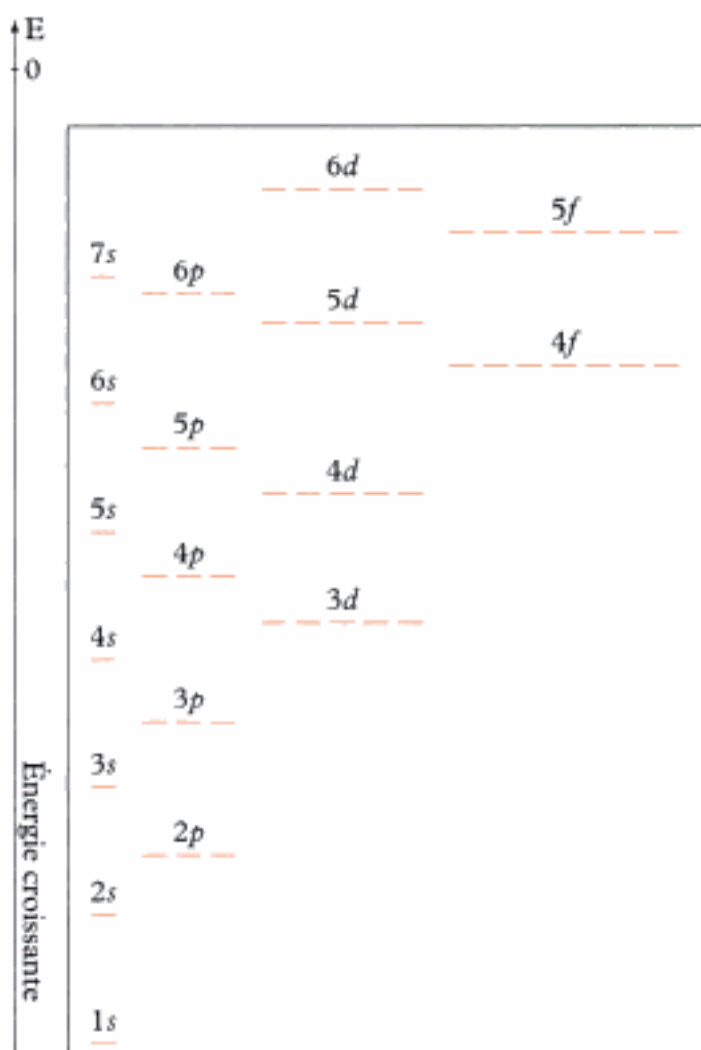


Fig. 4 - Niveaux d'énergie pour les atomes avec deux électrons ou plus (échelle non respectée).

## C. Configuration électronique d'un atome ou d'un ion dans l'état fondamental

Comment se répartissent les électrons dans les différentes sous-couches d'un atome ou d'un ion ?

La réponse est à chercher suivant l'ordre de remplissage des sous-couches selon leur ordre croissant d'énergie.

1. Wolfgang Pauli (1900-1958), prix Nobel de physique en 1945, proposa le principe d'exclusion en 1925 et le démontra quelques années plus tard. On doit à Pauli l'hypothèse de l'existence du neutrino (1931).

### C.1. Principe d'exclusion de Pauli<sup>1</sup>

Tout électron est caractérisé par quatre nombres quantiques :

$n$  : nombre quantique principal ;

$\ell$  : nombre quantique secondaire ou azimutal ;

$m_\ell$  : nombre quantique magnétique ;

$m_s$  : nombre quantique magnétique de spin .

### Propriété 3

#### Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

La conséquence de ce principe est qu'une orbitale atomique ne contient au maximum que deux électrons.

À tout triplet  $(n, \ell, m_\ell)$  correspond une orbitale atomique ; celle-ci ne peut contenir au maximum que deux électrons de nombres quantiques magnétiques de spin opposés :

$$\text{électron } \alpha : n, \ell, m_\ell, m_s = +\frac{1}{2} ;$$

$$\text{électron } \beta : n, \ell, m_\ell, m_s = -\frac{1}{2} .$$

Une sous-couche  $s$  peut donc contenir au maximum deux électrons, alors que les sous-couches  $p$ ,  $d$  et  $f$  peuvent contenir respectivement six, dix et quatorze électrons.

Il y a pour une couche de rang  $n$  ( $n \geq 3$ ) :

- une O.A. «  $n s$  » : elle contient au maximum deux électrons ;
- trois O.A. «  $n p$  » : elles contiennent au maximum six électrons ;
- cinq O.A. «  $n d$  » : elles contiennent au maximum dix électrons ;
- éventuellement sept O.A. «  $n f$  » pour  $n \geq 4$  : elles contiennent au maximum quatorze électrons.

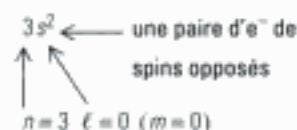
Nous retiendrons qu'une couche de nombre quantique  $n$  contient au maximum  $2n^2$  électrons (ayant tous des nombres quantiques différents).

#### Les différents états d'une orbitale atomique :

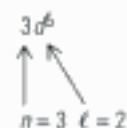
Celle-ci peut être symbolisée par une petite case carrée (fig. 5 a) ou par un simple trait horizontal (fig. 5 b)<sup>1</sup>.

#### 1. Notation de l'état des sous-couches :

- par exemple  $2e^-$  sur la sous-couche  $3s$  :



- $5e^-$  sur la sous-couche  $3d$  :



□ vide ;    □ ↑ avec un électron célibataire

□ ↑↓ avec une paire d'électrons de spins opposés

— vide ;    + avec un électron célibataire

+↑↓ avec une paire d'électrons de spins opposés

Fig. 5 a et 5 b - Les états d'une O.A.

## C.2. Règle de Klechkowsky

La règle empirique de Klechkowsky permet de déterminer l'ordre de remplissage des couches et sous-couches d'un atome polyélectronique neutre dans son état fondamental.

### Propriété 4

#### Règle de Klechkowsky

Les sous-couches et les couches d'un atome polyélectronique sont occupées par les électrons par ordre croissant de l'énergie : les électrons occupent d'abord les niveaux de plus faible énergie.

Hidden page



### Application 1 Remplissage progressif des sous-couches 2s et 2p.

- 1) Préciser les configurations électroniques des atomes  ${}_5\text{B}$ ,  ${}_6\text{C}$ ,  ${}_7\text{N}$ ,  ${}_8\text{O}$ ,  ${}_9\text{F}$  et  ${}_{10}\text{Ne}$ .
- 2) Représenter schématiquement les électrons sur les niveaux envisagés.

#### Solution

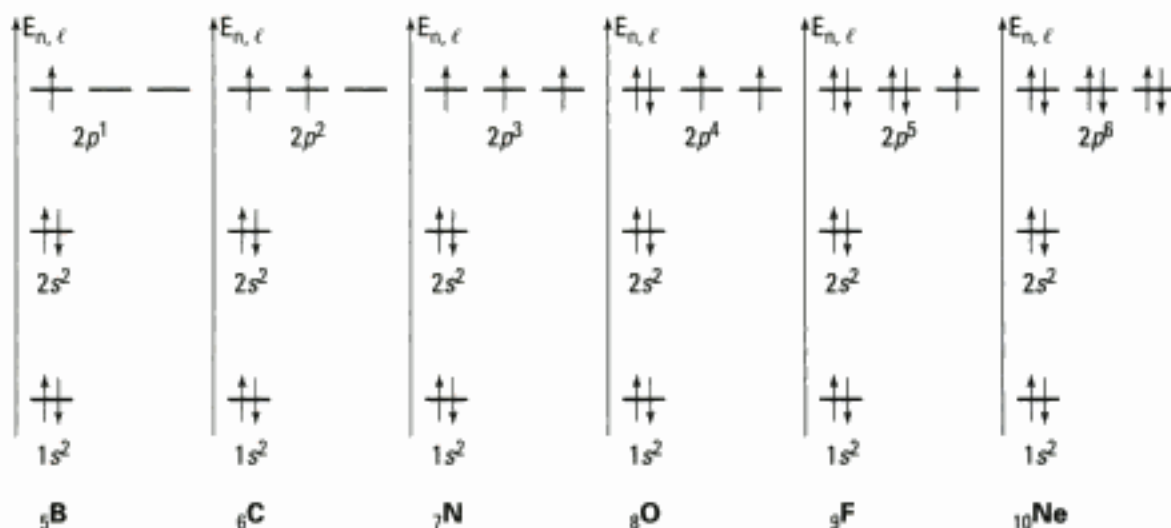
1) On utilise les règles de Klechkowsky (ordre des différentes sous-couches) et de Hund.

Les électrons de la couche  $n=2$  sont notés en gras.

${}_5\text{B} : 1s^2 \textbf{2s}^2 \textbf{2p}^1$  ;  ${}_6\text{C} : 1s^2 \textbf{2s}^2 \textbf{2p}^2$  ;  ${}_7\text{N} : 1s^2 \textbf{2s}^2 \textbf{2p}^3$  ;

${}_8\text{O} : 1s^2 \textbf{2s}^2 \textbf{2p}^4$  ;  ${}_9\text{F} : 1s^2 \textbf{2s}^2 \textbf{2p}^5$  ;  ${}_{10}\text{Ne} : 1s^2 \textbf{2s}^2 \textbf{2p}^6$ .

2) En représentant les sous-couches 1s, 2s et 2p au même niveau pour les six atomes, nous obtenons le diagramme suivant :



**Remarque :** les énergies relatives des différentes sous-couches ne sont pas respectées.

### Application 2 Configurations électroniques.

Préciser la répartition électronique des atomes  ${}_{19}\text{K}$ ,  ${}_{40}\text{Zr}$ ,  ${}_{71}\text{Lu}$ . On mettra en évidence les électrons de la couche la plus externe ( $n$  le plus grand).

#### Solution

On utilise la règle de Klechkowsky sachant que les sous-couches  $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$  ne peuvent contenir au maximum que 2, 6, 10 et 14 électrons.

${}_{19}\text{K} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \textbf{4s}^1$  ; soit pour  $n=4$  :  $\textbf{4s}^1$ .

${}_{40}\text{Zr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \textbf{5s}^2 4d^2$  ; soit pour  $n=5$  :  $\textbf{5s}^2$ .

${}_{71}\text{Lu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 \textbf{6s}^2 4f^{14} 5d^1$  ; soit pour  $n=6$  :  $\textbf{6s}^2$ .

Il existe des exceptions à ces règles de remplissage des O.A.

En particulier, les configurations électroniques dans lesquelles toutes les orbitales d'un état dégénéré sont utilisées, soit une fois (couche à demi remplie), soit deux fois (couche saturée), sont plus stables que ne le laisse prévoir la règle de Klechkowsky.<sup>1</sup>

Le chrome  ${}_{24}\text{Cr}$  devrait être en  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$  alors que sa configuration électronique réelle est :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \textbf{4s}^1 \textbf{3d}^5.$$

Le cuivre présente la même particularité :

$${}_{29}\text{Cu} \text{ est en } \textbf{4s}^1 \textbf{3d}^{10} \text{ au lieu de } 4s^2 3d^9.$$

1. Les exceptions à la règle de Klechkowsky sont nombreuses dans les métaux de transition en  $ns$  ;  $(n-1)d$ . Ces exceptions ne sont pas exigibles.

## D. Retour à la classification périodique

Les propriétés chimiques des éléments varient suivant le nombre des électrons de valence, les électrons de cœur n'ayant que peu d'influence.

### D.1. Électrons de valence, électrons de cœur

#### Définition 3

On appelle électrons internes, ou **électrons de cœur**, les électrons qui sont fortement liés de manière électrostatique au noyau de l'atome.

Ces électrons, trop fortement liés au noyau, n'interviennent pas dans l'établissement des liaisons chimiques.

#### Définition 4

On appelle **électrons de valence** les électrons les plus externes de l'atome qui participent aux réactions chimiques.

1. Conversion d'unités :

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \times 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. On remarque que l'énergie des électrons  $1s^2$  augmente fortement (négativement) lorsque Z croît.

Les électrons de valence mettent en jeu des transferts d'énergie compris entre  $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $1\,000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  soit environ  $0,5$  à  $10 \text{ eV}$ <sup>1</sup>.

Cette énergie correspond à l'énergie de liaison des électrons les plus externes d'un atome, comme le montre le tableau<sup>2</sup> suivant :

Atome	${}_1\text{H}$	${}_{11}\text{Na}$	${}_{20}\text{Ca}$	${}_{30}\text{Zn}$	${}_{56}\text{Ba}$
Énergie de la couche de valence	$-13,6 \text{ eV}$ ( $1s^1$ )	$-5,1 \text{ eV}$ ( $3s^1$ )	$-6,1 \text{ eV}$ ( $4s^2$ )	$-8,1 \text{ eV}$ ( $4s^2$ )	$-5,2 \text{ eV}$ ( $6s^2$ )
Domaine d'énergie des électrons de cœur		$-31 \text{ eV}$ ↓ $-1\,072 \text{ eV}$ ( $1s^2$ )	$-25 \text{ eV}$ ↓ $-4\,038 \text{ eV}$ ( $1s^2$ )	$-86 \text{ eV}$ ↓ $-9\,660 \text{ eV}$ ( $1s^2$ )	$-16 \text{ eV}$ ↓ $-37\,440 \text{ eV}$ ( $1s^2$ )

### D.2. Évolution des propriétés chimiques de quelques corps purs simples

Les éléments d'une même période ont le même nombre quantique maximal  $n$ .  
Pour les éléments d'une même colonne, la structure électronique externe est identique.

On distingue ainsi :

- les **métaux alcalins** en  $ns^1$ , de  ${}_3\text{Li}(2s^1)$  à  ${}_{87}\text{Fr}(7s^1)$  ;
- les **métaux alcalino-terreux** en  $ns^2$ , de  ${}_4\text{Be}(2s^2)$  à  ${}_{88}\text{Ra}(7s^2)$  ;
- les **chalcogènes** en  $ns^2 np^4$ , de  ${}_8\text{O}(2s^2 2p^4)$  à  ${}_{84}\text{Po}(6s^2 6p^4)$  ;
- les **halogènes** en  $ns^2 np^5$ , de  ${}_9\text{F}(2s^2 2p^5)$  à  ${}_{85}\text{At}(6s^2 6p^5)$  ;
- les **gaz rares** en  $ns^2 np^6$ , sauf  ${}_2\text{He}(1s^2)$ , avec  ${}_{10}\text{Ne}(2s^2 2p^6)$  jusqu'à  ${}_{86}\text{Rn}(6s^2 6p^6)$ .

Intéressons nous plus particulièrement aux métaux alcalins et aux halogènes :

- **Les métaux alcalins**, en  $ns^1$ , ont une faible énergie d'ionisation : la réaction  $M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$  nécessite un faible apport d'énergie.

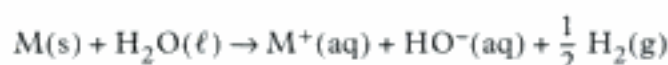
Les métaux alcalins sont donc des **réducteurs**.

Cette propriété se manifeste aussi en solution aqueuse.

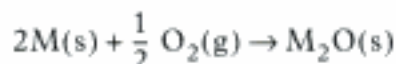
Couple cation $M^+$ /métal alcalin	Potentiel standard $E^0$ en volt
$Li^+(aq)/Li(s)$	- 3,040
$Na^+(aq)/Na(s)$	- 2,713
$K^+(aq)/K(s)$	- 2,924
$Rb^+(aq)/Rb(s)$	- 2,925
$Cs^+(aq)/Cs(s)$	- 2,923

**Conséquences :**

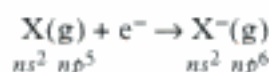
- Tous les métaux alcalins réagissent totalement sur l'eau selon l'équation d'oxydoréduction :



- Tous les métaux alcalins réagissent totalement sur le dioxygène gazeux en formant l'oxyde ionique  $M_2O(s)$  contenant les ions  $M^+$  et  $O^{2-}$  (voir chapitre 9) :



- **Les halogènes**, en  $ns^2 np^5$ , peuvent facilement capter un électron en donnant l'anion correspondant en  $ns^2 np^6$  :



$X^-(g)$  est isoélectronique du gaz rare qui suit l'halogène dans la classification périodique.

Les halogènes sont donc des **oxydants**.

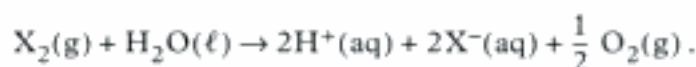
Cette propriété se manifeste aussi pour les corps purs  $X_2$ .

Couple dihalogène/ion halogénure	Potentiel standard $E^0$ en volt
$F_2(g)/F^-(aq)$	2,866
$Cl_2(g)/Cl^-(aq)$	1,358
$Br_2(\ell)/Br^-(aq)$	1,065
$I_2(s)/I^-(aq)$	0,536

**Conséquence :**

Le difluor et le dichlore oxydent l'eau avec dégagement de dioxygène

$X = F, Cl$  :



Hidden page



deux sous-couches ont le même  $(n + \ell)$ , c'est la sous-couche de nombre quantique principal  $n$  le plus faible qui se remplit en premier. On obtient le classement suivant :

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p...$

- Pour déterminer la répartition des électrons dans une sous-couche, on utilise la **règle de Hund** : on place un maximum d'électrons célibataires de spin parallèle avant qu'il n'y ait appariement.

## Mise en œuvre

### Méthode n° 1

#### Comment déterminer la configuration électronique d'un atome ou d'un ion ?

##### → Savoir faire

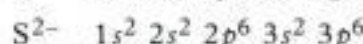
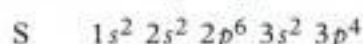
- 1 Classer les sous-couches en utilisant la règle de Klechkowsky.
- 2 Remplir au maximum les sous-couches  $s$  avec 2 électrons, les sous-couches  $p$  avec 6 électrons, les sous-couches  $d$  avec 10 électrons et les sous-couches  $f$  avec 14 électrons.
- 3 Préciser le remplissage de la sous-couche incomplète en utilisant la règle de Hund et le principe de Pauli.

##### → Application

Préciser la configuration électronique de l'atome de soufre ( $Z = 16$ ) ainsi que celle de l'ion sulfure  $S^{2-}$ .

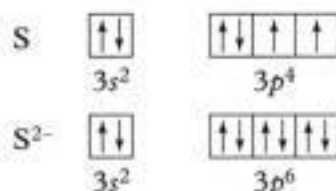
##### Solution

- 1 L'ordre de remplissage des sous-couches se fait selon la règle de Klechkowsky à  $(n + \ell)$  croissant :  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p...$
- 2 Le numéro atomique du soufre est 16, il contient donc 16 électrons. L'ion sulfure en contient deux de plus, soit 18 électrons. D'où les remplissages suivants :



La sous-couche  $s$  est composée d'une O.A., la sous-couche  $p$  de 3 O.A., la sous-couche  $d$  de 5 O.A. et la sous-couche  $f$  de 7 O.A., chaque O.A. contenant au maximum 2 électrons.

- 3 D'après la règle de Hund on place un maximum d'électrons célibataires de spin parallèle avant qu'il n'y ait appariement. D'après le principe de Pauli, deux électrons appariés ont des spins opposés. D'où :



Il s'agit des électrons les plus externes.

## Méthode n° 2

**Comment retrouver les valeurs caractérisant une série de raies dans un spectre de l'atome d'hydrogène ou d'ions hydrogénoïdes connaissant la longueur d'onde minimale de la série ?**

### → Savoir faire

- ❶ Utiliser la formule de Rydberg.
- ❷ Utiliser le fait que la plus courte longueur d'onde d'une série correspond à la transition de plus haute énergie entre  $E_m$  et  $E_\infty$  avec  $E_\infty = 0$  eV.
- ❸ Utiliser le fait que la plus grande longueur d'onde de la série correspond à la transition de plus faible énergie entre  $E_m$  et  $E_{m+1}$ .

### → Application

La plus courte longueur d'onde dans la série de Humphreys de l'atome d'hydrogène correspond à  $\lambda_{\min} = 3,28 \mu\text{m}$ .

- a) Quelle est la valeur du nombre quantique principal de cette série ?
- b) Quelles sont les limites du domaine des longueurs d'onde de cette série ?

### Solution

- a) ❶ Formule de Rydberg :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$



La formule de Rydberg n'est applicable qu'à l'atome d'hydrogène et aux ions hydrogénoïdes (ions ne possédant qu'un seul électron). Pour chacun de ces éléments la constante de Rydberg est différente, c'est pour cela qu'on parle de constante de Rydberg associée à l'hydrogène.

- b) ❷  $\lambda_{\min}$  correspond au retour de l'électron du niveau  $n \rightarrow \infty$  au niveau  $m$ . D'où :

$$\frac{1}{\lambda_{\min}} = \frac{R_H}{m^2} \quad \text{et} \quad m = (R_H \lambda_{\min})^{\frac{1}{2}}.$$

Application numérique :  $m = \sqrt{1,096\,77 \cdot 10^7 \times 3,28 \cdot 10^{-6}} = 6.$



Dans cette formule  $\lambda$  est en m et la constante de Rydberg en  $\text{m}^{-1}$ .

- ❸  $\lambda_{\max}$  correspond au retour du niveau  $m+1=7$  au niveau  $m=6$ . D'où :

$$\frac{1}{\lambda_{7 \rightarrow 6}} = R_H \left( \frac{1}{6^2} - \frac{1}{7^2} \right) = 12,37 \mu\text{m}.$$

Les raies de la série de Humphreys ont donc des longueurs d'onde comprise entre  $3,28 \mu\text{m}$  et  $12,37 \mu\text{m}$ .

Ces longueurs d'onde correspondent aux retours de l'électron des niveaux  $n > 6$  au niveau  $m = 6$ . Ces raies appartiennent au domaine de l'infrarouge car  $\lambda > 0,8 \mu\text{m}$  (le domaine visible est compris entre  $0,4 \mu\text{m}$  et  $0,8 \mu\text{m}$ ).



On peut tout à fait appliquer cette méthode en remplaçant les longueurs d'onde  $\lambda$  par les nombres d'onde  $\bar{\nu}$  puisque  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ .



# Exercices

Données numériques utiles pour les exercices :

– Constante de Planck :

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

– Célérité de la vitesse dans le vide :

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

– Constante d'Avogadro :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

– Charge élémentaire d'un électron :

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

## Vrai ou faux ?

### Ex. 1

- a) L'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène dépend des nombres quantiques  $n$  et  $\ell$ .  
b)  ${}_4\text{Be}^{2+}$  est un ion hydrogénoïde.  
c) Dans  ${}_3\text{Li}^{2+}$ , l'énergie des sous-couches ne dépend que du nombre quantique principal  $n$ .  
d) Un atome excité est un atome ayant perdu un électron.  
e) L'énergie des sous-couches augmente quand le nombre quantique  $n$  augmente.

## Q.C.M.






### Ex. 2

Quelle est la configuration électronique externe qui n'est pas en accord avec la règle de Pauli ?

- a)  b) 

### Ex. 3

Le numéro atomique du fer est  $Z = 26$ . La structure électronique externe de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  peut être représentée par :

- a)   
b)   
c)   
d)   
e) 

### Ex. 4

Soit les configurations électroniques en  $p^3$  :

- a)  b)  c) 

Laquelle représente l'état fondamental ?

Laquelle représente un état excité ?

Laquelle représente un état impossible ?

## Niveau 1

### Ex. 5 Valeurs de $n$ , $\ell$ et $m_\ell$

- a) À  $n$  donné, combien y a-t-il de valeurs de  $\ell$  ?  
b) À  $\ell$  donné, combien y a-t-il de valeurs de  $m_\ell$  ?  
c) À  $n$  donné, combien de valeurs de  $m_\ell$  sont-elles possibles ?

### Ex. 6 Le nombre quantique $\ell$

Quelle est sa valeur pour la sous-couche  $1s$  de l'atome d'hydrogène ?

### Ex. 7 Le nombre quantique magnétique $m_\ell$

Quelles sont les valeurs possibles de  $m_\ell$  pour  $\ell = 2$  ?  
 $\ell = 3$  ?

### Ex. 8 Application de la règle de Klechkowsky

- a) Rappeler l'ordre de remplissage des différentes sous-couches.  
Quel est le critère majeur de ce classement ?  
b) Préciser les configurations électroniques dans l'état fondamental des atomes suivants :  
 ${}_{12}\text{Mg}$ ,  ${}_{14}\text{Si}$ ,  ${}_{16}\text{S}$ ,  ${}_{18}\text{Ar}$ ,  ${}_{23}\text{V}$ ,  ${}_{34}\text{Se}$ ,  ${}_{36}\text{Kr}$ ,  ${}_{51}\text{Sb}$ .

### Ex. 9 La règle de Hund

- a) Quel est le nombre d'électrons non appariés associés aux états fondamentaux des atomes dont le numéro atomique est compris entre 11 et 18 ?  
b) Préciser le caractère para ou diamagnétique des atomes.

### Ex. 10 Configurations électroniques d'ions

Préciser les configurations électroniques des ions suivants :

- a)  ${}_9\text{F}^-$  ;  ${}_{11}\text{Na}^+$  ;  ${}_{12}\text{Mg}^{2+}$ .  
Quelle remarque peut-on faire ?

## Niveau 2

- b)  ${}_{16}\text{S}^{2-}$  ;  ${}_{17}\text{Cl}^{-}$  ;  ${}_{20}\text{Ca}^{2+}$  .  
 c)  ${}_{25}\text{Mn}^{2+}$  ;  ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$  ;  ${}_{27}\text{Co}^{2+}$  ;  ${}_{28}\text{Ni}^{2+}$  .  
 d)  ${}_{24}\text{Cr}^{3+}$  ;  ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$  .  
 e)  ${}_{9}\text{F}^{-}$  ;  ${}_{17}\text{Cl}^{-}$  ;  ${}_{53}\text{I}^{-}$  .  
 Quelle remarque peut-on faire ?

### Ex. 11 Énergie des sous-couches

Classer les sous-couches suivantes par ordre d'énergie croissant pour un atome monoélectronique :

$3s$  ;  $2p$  ;  $4d$  ;  $1s$  ;  $3p$  ;  $3d$  ;  $5p$  ;  $4s$ .

### Ex. 12 À la recherche des atomes

- a) Quel est l'atome qui a la sous-couche  $5s$  à moitié remplie ?  
 b) Quel est l'atome qui a la sous-couche  $6p$  à moitié remplie ?  
 c) Quel est l'atome qui a la configuration électronique suivante ?

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$

- d) Quel est l'atome dont l'ion monopositif a la configuration précédente ?

### Ex. 13 Électrons non appariés

Parmi les atomes suivants, pris dans leur état fondamental, quels sont ceux qui ont deux électrons non appariés ?

${}_{12}\text{Mg}$  ;  ${}_{14}\text{Si}$  ;  ${}_{16}\text{S}$ .

### Ex. 14 Énergie d'ionisation

L'énergie d'ionisation est par définition l'énergie nécessaire pour expulser un électron d'un atome, c'est-à-dire réaliser la réaction



- a) Quelle est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène ?  
 On l'exprimera en eV et en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  .  
 b) Les énergies d'ionisation de  ${}_{2}\text{He}^{+}$  et  ${}_{3}\text{Li}^{2+}$  valent respectivement 54,4 eV et 122 eV. Pouvez-vous retrouver une relation simple entre leur nombre de charge, leur énergie d'ionisation et celle de l'atome d'hydrogène ?

### Ex. 15 Étude de l'ion ${}_{3}\text{Li}^{2+}$

- a) Donner sa configuration électronique. Avec quel atome est-il isoélectronique ?

On peut penser que son spectre d'émission ressemble à celui de l'hydrogène.

- b) Déterminer la valeur de la constante de Rydberg  $R_{\text{Li}}$  à l'aide des nombres d'onde  $\bar{\nu}$  de la série de Lyman (retour au niveau  $n=1$ ) :

$740\,747\text{ cm}^{-1}$  ;  $877\,924\text{ cm}^{-1}$  ;  $925\,933\text{ cm}^{-1}$ .

- c) Quelle est la valeur de l'énergie associée à la réaction :



### Ex. 16 L'atome de lithium ${}_{3}\text{Li}$

- a) Donner la configuration électronique de l'atome de lithium dans l'état fondamental.

- b) À quelle transition correspond l'ionisation de l'atome ?

L'énergie d'ionisation vaut 5,39 eV.

On se propose de tracer le diagramme d'énergie simplifié de l'atome de lithium en utilisant les longueurs d'onde des transitions émises :

Transition	$2p \rightarrow 2s$	$3s \rightarrow 2p$	$3p \rightarrow 2s$
$\lambda$ en nm	671	812	323

Transition	$4s \rightarrow 2p$	$3d \rightarrow 2p$	$4p \rightarrow 2p$
$\lambda$ en nm	610	497	427

- c) Trouver la relation entre les différences d'énergie des différentes sous-couches exprimées en eV et la longueur d'onde en nm.

- d) Représenter le diagramme d'énergie simplifié du lithium.

- e) Quelle énergie supplémentaire doit-on fournir à l'électron sur la sous-couche  $3s$  pour l'amener à l'infini ?

Quelle est la longueur d'onde du laser à utiliser ?



## Indications

### Ex. 3

Déterminer la configuration électronique du fer, en déduire celle de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Éliminer les cas ne correspondant pas à la perte de trois électrons et ne respectant pas la règle de Hund.

### Ex. 5

On rappelle les inégalités  $0 \leq \ell \leq n-1$  et  $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$ .

On a :

$$\sum_{i=0}^{n-1} (2i+1) = 2 \sum_{i=0}^{n-1} i + n = \frac{2(n-1)n}{2} + n = n^2$$

### Ex. 8

Retrouver rapidement et sûrement l'ordre de remplissage des sous-couches grâce à la règle de Klechkowsky.

### Ex. 9

Une entité ayant un ou plusieurs électrons célibataires est paramagnétique. Une entité ne comportant que des électrons appariés est diamagnétique.

### Ex. 10

a) Des espèces ayant le même nombre d'électrons sont dites isoélectroniques.

c) Pour ces éléments, ce sont les électrons  $4s$  qui partent les premiers lors du processus d'ionisation.

### Ex. 14

Expulser un électron de l'atome consiste à le faire passer du niveau énergétique où il se trouve au niveau  $E_\infty$  d'énergie nulle. Lors d'une ionisation il s'agit de l'électron le plus externe.

### Ex. 15

Appliquer la formule de Rydberg à  ${}_3\text{Li}^{2+}$  avec  $R_{\text{Li}} \neq R_{\text{H}}$  sachant que  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ .

### Ex. 16

$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ .

Hidden page

Hidden page

Hidden page



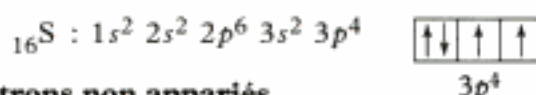
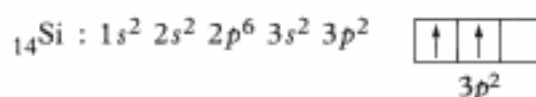
## Exercice 12

- a)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$  soit 37 électrons.  
 $Z = 37$  ; il s'agit du **rubidium**, symbole **Rb**.
- b)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$  soit 83 électrons.  
 $Z = 83$  ; il s'agit du **bismuth**, symbole **Bi**.
- c) Cet atome contient 27 électrons, donc 27 protons ( $Z = 27$ ).  
 Il s'agit du **cobalt**, symbole **Co**.
- d) L'atome neutre a 28 électrons ( $Z = 28$ ), il s'agit du **nickel**, symbole **Ni**.

## Exercice 13

Configurations électroniques des atomes envisagés :

$_{12}\text{Mg} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  (que des électrons appariés).



$_{14}\text{Si}$  et  $_{16}\text{S}$  ont deux électrons non appariés.

## Exercice 14

- a) Extraire un électron de l'atome d'hydrogène consiste à le faire passer du niveau fondamental  $n = 1$  à  $n \rightarrow \infty$  :



L'énergie d'ionisation est donc égale à  $\Delta E_1 = E_{\infty} - E_1$ .

$E_{\infty} = 0$  et pour l'hydrogène  $E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ eV}$ .

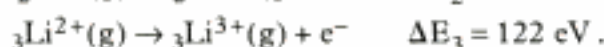
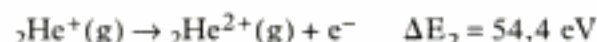
$$\Delta E_1 = 0 - \frac{(-13,6)}{1^2} = 13,6 \text{ eV}$$



Pour passer des eV aux J il faut multiplier par la charge d'un électron  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . L'énergie calculée ci-dessus correspond à un atome d'hydrogène, or dans une mole il y a  $6,02 \cdot 10^{23}$  atomes (nombre d'Avogadro), il faut donc multiplier par ce nombre pour avoir des  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Il faudrait en toute rigueur noter  $\text{eV} \cdot \text{atome}^{-1}$  au lieu de eV.

$$\Delta E_1 = 13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 1\,312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- b) On a :



On remarque que  $54,4 = 4 \times 13,6 = 2^2 \times 13,6$ .

$$122 \approx 9 \times 13,6 = 3^2 \times 13,6.$$

Donc pour un ion hydrogénoïde de numéro atomique  $Z$ , l'énergie d'ionisation est égale à  $Z^2 \times 13,6$  (en eV).

## Exercices de niveau 2

### Exercice 15

- a) L'ion  ${}_3\text{Li}^{2+}$  n'a qu'un seul électron : il s'agit d'un ion hydrogénoïde, il est isoélectronique de l'hydrogène.

Configuration électronique  ${}_3\text{Li}^{2+} : 1s^1$ .

- b) La formule de Rydberg peut être appliquée à l'ion  $\text{Li}^{2+}$  car c'est un ion hydrogénoïde :

$$\frac{1}{\lambda_{n \rightarrow m}} = R_{\text{Li}} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$



Cette formule correspond à l'ion  $\text{Li}^{2+}$ , la constante de Rydberg est attachée à cet ion et est différente de  $R_H = R_{\text{Li}}$  et  $\lambda_{n \rightarrow m}$  sont en mètre.

Il s'agit de la série de Lyman  $n = 1$ , donc  $\frac{1}{\lambda_{n \rightarrow 1}} = R_{\text{Li}} \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right)$ .

$\frac{1}{\lambda_{n \rightarrow 1}}$  est d'autant plus grand que  $n$  est grand.

$$\frac{1}{\lambda_{2 \rightarrow 1}} = 740\,745 \text{ cm}^{-1} = 740\,745 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} = R_{\text{Li}} \left( 1 - \frac{1}{2^2} \right)$$

on en déduit  $R_{\text{Li}} = 98\,766\,000 \text{ m}^{-1}$ .

$$\frac{1}{\lambda_{3 \rightarrow 1}} = 877\,924 \text{ cm}^{-1} = 877\,924 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} = R_{\text{Li}} \left( 1 - \frac{1}{3^2} \right)$$

d'où  $R_{\text{Li}} = 98\,766\,450 \text{ m}^{-1}$ .

$$\frac{1}{\lambda_{4 \rightarrow 1}} = 925\,933 \text{ cm}^{-1} = 925\,933 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} = R_{\text{Li}} \left( 1 - \frac{1}{4^2} \right)$$

d'où  $R_{\text{Li}} = 98\,766\,186 \text{ m}^{-1}$ .

On a donc une valeur moyenne de  $R_{\text{Li}}$  de  $98\,766\,210 \text{ m}^{-1}$ .

- c) Il s'agit de l'énergie d'ionisation de l'ion  $\text{Li}^{2+}(\text{g})$  selon la réaction :  $\text{Li}^{2+}(\text{g}) \rightarrow \text{Li}^{3+}(\text{g}) + e^-$ .

D'après la formule de Rydberg avec  $n = 1$  et  $m \rightarrow \infty$  :  $\frac{1}{\lambda_{\infty \rightarrow 1}} = R_{\text{Li}}$ . D'où :

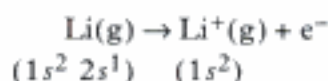
$$E = E_{\infty} - E_1 = \frac{hc}{\lambda_{\infty \rightarrow 1}} = hcR_{\text{Li}} = 6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 98\,766\,210$$

$$E = 1,964 \cdot 10^{-17} \text{ J} \quad \text{soit} \quad 122,8 \text{ eV}.$$

### Exercice 16

- a)  ${}_3\text{Li} : 1s^2 2s^1$

- b) Ionisation de l'atome de lithium :



L'électron doit passer de la sous-couche  $2s$  à l'infini où son énergie est nulle. D'où :

$$\Delta E = E_{\infty} - E_{2s} = 5,39 \text{ eV} \Rightarrow E_{2s} = -5,39 \text{ eV}.$$

- c)  La relation entre l'énergie d'une transition spectrale et la longueur d'onde observée s'écrit :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \left| \quad \begin{array}{l} E \text{ en joule (J)} \\ \lambda \text{ en mètre (m)} \end{array} \right.$$

Or  $hc = 6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 = 1,989 \cdot 10^{-25} \text{ J} \cdot \text{m}$  ;  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  ;  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ , d'où :

$$E = \frac{1,989 \cdot 10^{-25}}{\lambda(\text{nm})} \times \frac{1}{10^{-9} \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{1\,243}{\lambda}$$

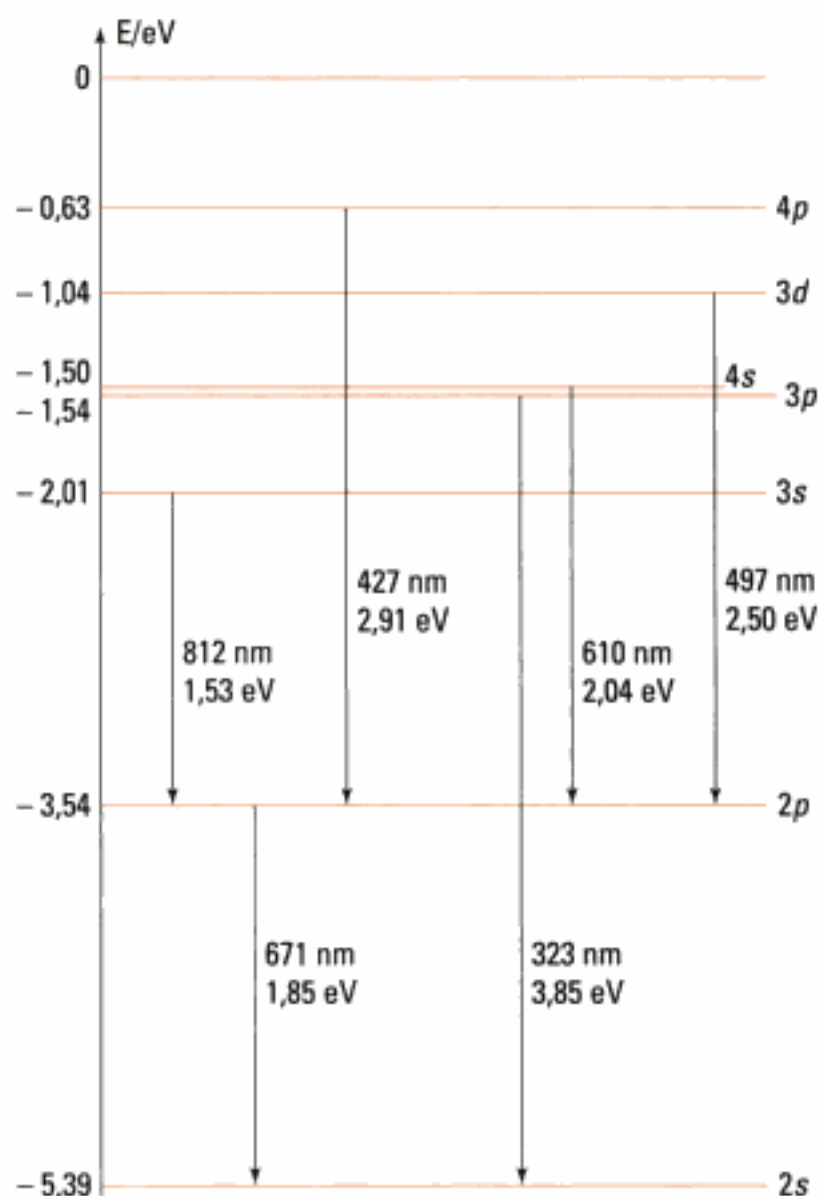
soit

$$E(\text{en eV}) = \frac{1\,243}{\lambda(\text{en nm})}$$

d) On peut ainsi déterminer les énergies mises en jeu lors des différentes transitions :

$\lambda/\text{nm}$	671	812	323	610	497	427
$E/\text{eV}$	1,85	1,53	3,85	2,04	2,50	2,91

Le niveau de référence étant celui de la sous-couche  $2s$  :  $E_{2s} = -5,39 \text{ eV}$ , on en déduit le diagramme d'énergie simplifié du lithium :



e) Cette énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau  $E_{3s}$  et le niveau  $E_{\infty}$  d'énergie nulle, il faut donc d'après le diagramme fournir **2,01 eV**.

Cette énergie est apportée par un laser de longueur d'onde  $\lambda = \frac{1\,243}{E}$ , soit 618,4 nm.

Hidden page



### A. La liaison covalente localisée

Elle est obtenue grâce à la mise en commun d'électrons apportés par deux atomes. Examinons tout d'abord la configuration électronique externe des atomes.

### A.1. Notation de Lewis des atomes

1. G.N. Lewis (1875-1946) fut l'un des plus prestigieux chimistes des États-Unis. On lui doit la conception du mode d'écriture des formules moléculaires ; il fut l'un des pionniers de la thermodynamique chimique.

Le chimiste américain Gilbert Newton Lewis<sup>1</sup> avait remarqué que seuls les électrons de la couche de valence des atomes intervenaient dans la liaison chimique, en laissant inchangés les électrons de cœur.

Nous présentons dans la **figure 1** les configurations électroniques externes des atomes des trois premières périodes de la classification périodique.

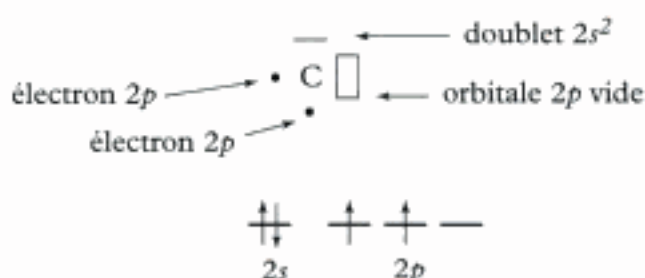
	1								18
1	H•	2		13	14	15	16	17	He
2	Li•	Be		B•	C•	N•	O•	F•	Ne
3	Na•	Mg		Al•	Si•	P•	S•	Cl•	Ar

Fig. 1 — Occupation des couches de valence de quelques atomes : \* électron célibataire ; — paire électronique libre<sup>2</sup> (paire libre).

2. Une paire libre ou doublet libre se note de manière indifférente par :  
un trait — ou deux points ••.

Une lacune électronique, correspondant à une orbitale vide, se note par un petit rectangle :  $\square$

**Exemple :** notation de Lewis de l'atome de carbone,  ${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$ .



### A.2. La règle de l'octet

## Propriété 1

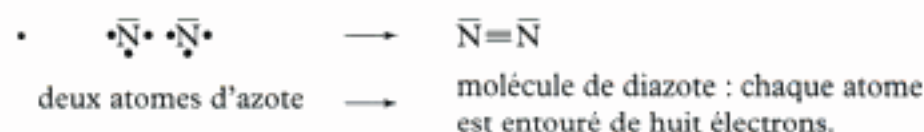
Des atomes neutres avec des sous-couches électroniques externes incomplètes s'attirent fortement. Les **liaisons de covalence** sont obtenues par la mise en commun d'une ou de plusieurs paires électroniques de telle sorte qu'après cette opération chaque atome acquiert une **couche électronique externe en  $ns^2 np^6$**  identique à celle du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.

- **Première possibilité de formation d'une liaison de covalence**

Deux atomes A et B apportent chacun un électron à la liaison chimique :



*Exemples :*



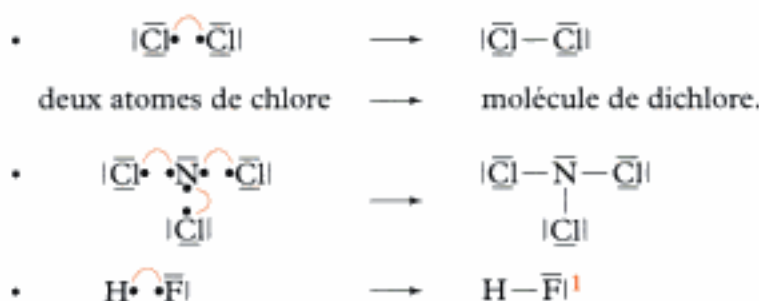
1. L'atome d'hydrogène ne s'entoure que de deux électrons pour obtenir la configuration électronique de l'hélium  $1s^2$ .

2. Le partage d'un doublet entre deux atomes fait apparaître une charge formelle positive sur l'atome donneur et une charge formelle négative sur l'atome accepteur (voir application 1).

3. Les liaisons de covalence et les liaisons de covalence dative ne diffèrent que par leur mode de construction. Elles sont en fait identiques et totalement indiscernables l'une de l'autre.

4. Lorsqu'ils sont engagés dans des molécules, on retiendra que :

- le fluor et l'hydrogène sont monovalents ;
- l'oxygène est divalent ;
- l'azote est trivalent ;
- le carbone est tétravalent.



Une fois la ou les liaisons établies, chaque atome dispose de huit électrons sur la couche externe, sauf l'atome d'hydrogène qui sature sa couche externe à deux électrons, comme l'hélium, gaz rare qui le suit dans la classification périodique.

### • Deuxième possibilité de formation d'une liaison de covalence

Un atome A dispose d'une paire électronique libre qu'il partage<sup>2</sup> avec un atome ayant une lacune électronique :



On parle de **liaison de covalence dative**<sup>3</sup>, ou de coordination.

*Exemple :*

La molécule d'ammoniac réagit avec un proton pour donner l'ion ammonium.

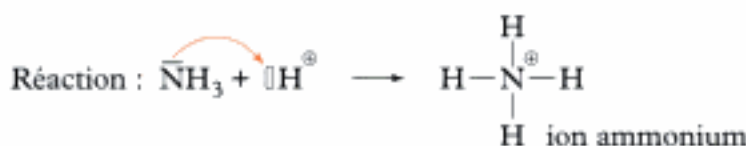
Formation de la molécule d'ammoniac :



L'atome d'azote dispose alors d'une paire électronique libre.

Formation du proton :  $\text{H} \cdot \longrightarrow e^- + \cdot \text{H}^{\oplus}$

lacune électronique



Ayant cédé un électron à  $\text{H}^+$ , l'azote porte une charge  $\oplus$ .

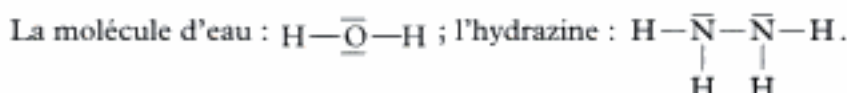
## A.3. Notations de Lewis des molécules et des ions

Les électrons des couches de valence jouent un rôle essentiel dans les propriétés physiques et chimiques des molécules<sup>4</sup>, en conditionnant, par exemple, leur réactivité et leur géométrie.

Il est nécessaire d'indiquer autour de chaque atome :

- les paires électroniques libres et liées ;
- les électrons célibataires ;
- les charges formelles ;
- les lacunes électroniques éventuelles.

*Exemples :*



Des notations identiques peuvent être utilisées pour les ions monoatomiques.

*Exemples :*

- L'ion fluorure  $F^-$  :  $|\overline{\underline{F}}|^\ominus$ . Il possède quatre paires libres sur sa couche de valence, il est isoélectronique de  $|\overline{\underline{Ne}}|$ .
- L'ion sodium  $Na^+$  est isoélectronique de  $|\overline{\underline{Ne}}|$ .
- L'ion sulfure  $S^{2-}$ ,  $|\overline{\underline{S}}|^{2\ominus}$ , est isoélectronique de  $|\overline{\underline{Ar}}|$ .

Les éléments de la seconde période ne peuvent pas avoir plus de huit électrons périphériques après avoir établi des liaisons de covalence.

### Application 1 Notations de Lewis

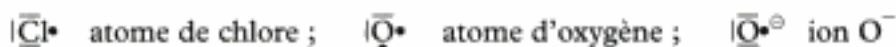
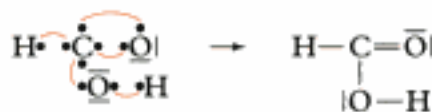
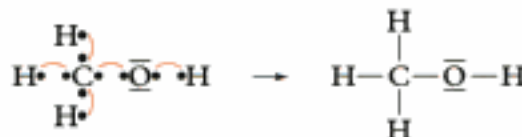
Proposer les notations de Lewis des espèces suivantes :  $NH_2OH$ ,  $AlCl_3$ ,  $CH_3OH$ ,  $HCOOH$ ,  $ClO^-$ .

#### Solution

On commence par écrire les formules de Lewis des atomes ou des ions monoatomiques. Puis il suffit d'établir des liaisons de covalence entre les électrons.



L'aluminium ne satisfait pas à la règle de l'octet, il n'a que six électrons externes.

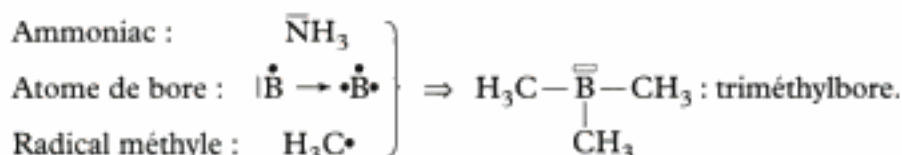


Dans toutes les structures envisagées, on ne considère que les électrons de valence.

### Application 2 La molécule $H_3NB(CH_3)_3$

L'ammoniac réagit avec le triméthylbore pour donner la molécule précédente. Préciser les paires libres, les paires liées, les charges formelles éventuelles.

#### Solution



Dans le triméthylbore, l'atome de bore ne satisfait pas à la règle de l'octet, il n'est entouré que par six électrons : il dispose d'une lacune électronique notée  $\square$ .



L'azote et le bore satisfont alors à la règle de l'octet.

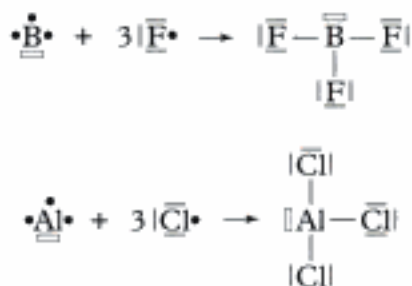
L'azote tétravalent porte une charge  $\oplus$ , le bore tétravalent une charge  $\ominus$ .

## A.4. Les limites de la règle de l'octet

- Comme on l'a vu dans les exemples précédents la règle de l'octet n'est pas respectée autour d'un atome lorsque l'atome possède une lacune électronique.
- Certains éléments du groupe 13 (B, Al, Ga) disposent de trois électrons externes. Un réarrangement de  $(ns^2, np^1)$  permet d'obtenir  $(ns^1, np^2)$  et la formation de trois liaisons de covalence avec trois atomes monovalents :



Exemples :

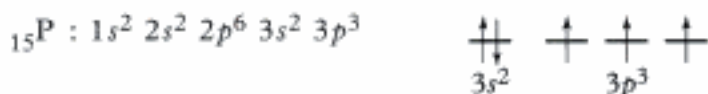


Il n'y a que six électrons externes pour B et Al dans le trifluorure de bore et le trichlorure d'aluminium.

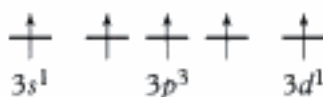
1. Ce n'est qu'à partir de la 3<sup>e</sup> période que les atomes utilisent des orbitales « d » vacantes pour établir des liaisons de covalence.

- Certains éléments de la troisième période<sup>1</sup> (Si, P, S, Cl) et d'autres ayant des orbitales « d » libres utilisent plus de quatre orbitales pour former des liaisons.

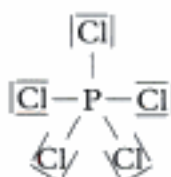
Exemple : le pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$ .



Pour envisager une pentavalence, il faut qu'un électron de la sous-couche 3s passe dans une sous-couche 3d initialement vide :



Ainsi, cinq liaisons de covalence peuvent s'établir :





L'atome de phosphore possède dix électrons externes sous la forme de cinq paires liées.

La règle de l'octet autour d'un atome n'est pas respectée lorsque l'atome possède une lacune électronique ou lorsqu'il y a possibilité de réarrangement électronique pour augmenter la valence.

## B. La liaison covalente délocalisée : mésomérie (non exigible)

### B.1. Définitions

Pour un certain nombre de molécules ou d'ions, il est possible d'écrire plusieurs formules de Lewis aussi plausibles les unes que les autres.

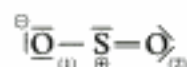
Prenons l'exemple du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ . Les trois atomes sont naturellement divalents ( $ns^2, np^4$ ). On peut donc envisager les schémas suivants :



Établissement d'une double liaison (deux paires liées) entre S et  $\text{O}_{(2)}$  :



Formation d'une liaison de covalence dative entre S et  $\text{O}_{(1)}$  : S fait partager un doublet à  $\text{O}_{(1)}$  qui acquiert une charge formelle  $-1$ , alors que le soufre prend une charge formelle  $+1$  :



En plus de cette formule, on peut aussi écrire :



Ces formules constituent des **formes mésomères limites**.

On indique les formes mésomères en les séparant par une flèche à **deux pointes**.

On peut aussi indiquer les **déplacements électroniques** permettant de passer d'une forme à l'autre :

- déplacement d'un doublet non liant :  $\text{A} \text{---}$
- déplacement d'un doublet de liaison :  $\text{---B}$

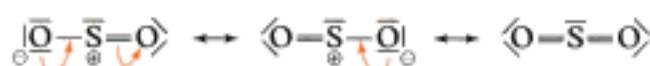
L'origine de la flèche se situe au milieu du doublet qui migre. Son extrémité est placée :

- sur la liaison qui accepte le doublet.
- sur l'atome qui accepte le doublet.

- déplacement d'un électron célibataire (flèche avec une seule barbelure) :



**Formes mésomères de  $\text{SO}_2$  :**



### Definition 1

L'ensemble des représentations de Lewis écrites pour une espèce chimique et ne différant que par la répartition des électrons autour des noyaux, définit l'ensemble des **formes mésomères**. Ces représentations constituent des formes mésomères limites.

### Propriété 2

L'écriture des formes mésomères limites est régie par les règles suivantes :

- le nombre d'électrons reste le même, les atomes occupent la même place ;
- les charges sur les atomes doivent être en accord avec leur électronégativité ;
- leur poids statistique est d'autant plus élevé qu'elles sont covalentes ou que les structures ioniques éventuelles présentent des charges éloignées.

**Plus une molécule ou un ion présente de formes mésomères limites et plus elle ou il est stable.** Elle ou il possède donc, par rapport à une espèce identique pour laquelle les délocalisations électroniques ne sont pas possibles, une **énergie de résonance**.

## B.2. Utilisations

1. L'atome d'oxygène doit respecter strictement la règle de l'octet (pas d'O.A. « 3d » disponible).



La forme mésomère de droite est obtenue par basculement d'un doublet de liaison  $\text{O}_{(1)}\text{O}_{(2)}$  sur  $\text{O}_{(2)}$ .

Dans ce doublet, un électron appartient à  $\text{O}_{(1)}$  et l'autre à  $\text{O}_{(2)}$ . Après basculement  $\text{O}_{(1)}$  a perdu son électron et acquis une charge positive, tandis que  $\text{O}_{(2)}$  devient neutre.

3. L'atome de carbone a, contrairement à l'atome d'oxygène, une O.A. « 2p » libre.

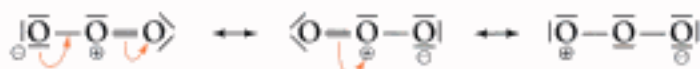
4. Les six électrons externes du soufre sont mobilisés dans six liaisons de covalence.

Bien que le domaine principal d'application de ces notions de mésométrie et de résonance soit la chimie organique, on trouve de nombreux exemples en chimie inorganique :

### • La molécule de trioxygène ou ozone $\text{O}_3$

Identique à la précédente, car les trois atomes d'oxygène<sup>1</sup> sont  $2s^2 2p^4$ .

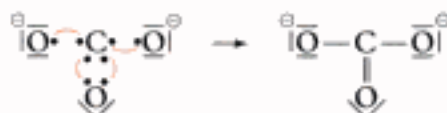
#### Formes mésomères<sup>2</sup> de $\text{O}_3$ :



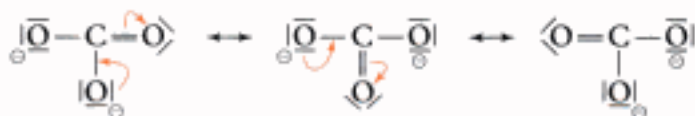
Les distances  $\text{O}_{(1)}\text{O}_{(2)}$  et  $\text{O}_{(2)}\text{O}_{(3)}$  sont rigoureusement égales.

### • L'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}$

atome de carbone  $\text{C}^{\bullet\bullet} \rightarrow \text{C}^{\bullet\bullet 3}$  ; ion  $\text{O}^{\ominus} \text{O}^{\bullet} + e^- \rightarrow \text{O}^{\ominus}$



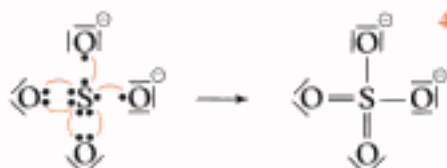
#### Formes mésomères de l'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}$ :



• **Les composés oxygénés de l'azote** : ils présentent tous de nombreuses formes mésomères limites qui seront examinées en exercice.

### • L'ion sulfate $\text{SO}_4^{2-}$

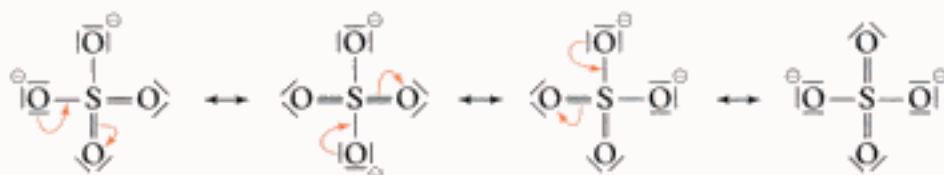
atome de soufre  $\text{S}^{\bullet\bullet}$  ; atome d'oxygène  $\text{O}^{\bullet\bullet}$  ; ion  $\text{O}^{\ominus}$



1. On pourrait écrire des formes limites faisant apparaître une charge + sur S :



### Formes mésomères<sup>1</sup> de l'ion sulfate $\text{SO}_4^{2-}$ :



L'expérience montre que toutes les distances S—O sont égales.

#### Remarque :

les formes mésomères limites n'ont pas d'existence physique réelle. Elles permettent seulement de traduire la polarité des différentes liaisons et l'existence éventuelle d'un moment dipolaire, en accord avec les électronégativités des atomes liés.

## C. Prédiction de la géométrie des molécules et des ions par la méthode VSEPR

VSEPR est l'acronyme de *Valence Shell Electron Pair Repulsion*.

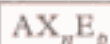
La méthode VSEPR a été introduite dès l'année 1957 par R.J. Gillespie et R.S. Nyholm dans la revue *Inorganic Stereochemistry* puis popularisée par R.J. Gillespie en 1963 dans un célèbre article du *Journal of Chemical Education*.

### C.1. Principe de la méthode VSEPR

#### Propriété 3

La géométrie d'une molécule n'est pas imposée par le nombre de liaisons échangées par un atome **A**, que nous appelons **atome central**, mais essentiellement par la structure électronique de sa couche de valence.

L'atome A est entouré par  $n$  atomes X, identiques ou différents, et il reste sur A  $p$  paires libres E de telle sorte que la molécule ou l'ion peut s'écrire



La géométrie de la molécule est telle qu'elle minimise les répulsions électrostatiques entre paires libres et paires électroniques liées à A : leur disposition spatiale est telle que l'énergie potentielle électrostatique de l'ensemble est minimale.

Pour déterminer la géométrie d'une molécule, on s'intéresse à tous les atomes, sauf les atomes terminaux. On cherche à déterminer, grâce aux formules de Lewis, le nombre de doublets non liants que chaque atome possède après établissement des liaisons avec  $n$  atomes.

Un doublet de liaison est en effet essentiellement localisé entre les atomes qu'il relie alors qu'un doublet non liant E occupe un volume plus important dans l'espace :

- doublet non liant : A
- doublet de liaison : A—X

## C.2. Géométries possibles

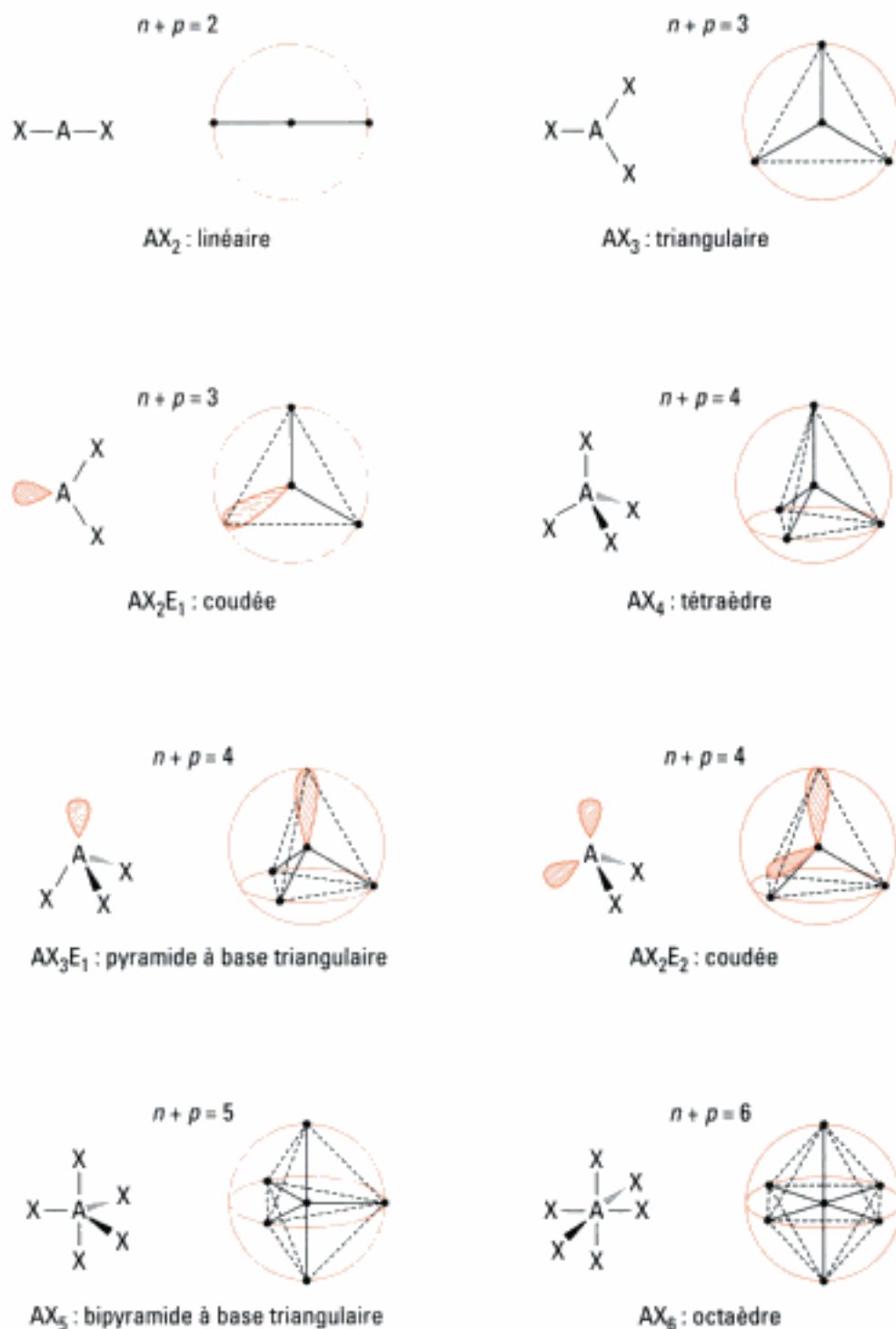


Fig. 2 – Les différentes géométries possibles selon la méthode VSEPR :

 liaison devant le plan de la feuille ; 
  liaison derrière le plan de la feuille.

## C.3. Exemples de structures géométriques

Il est impératif de disposer de la structure de Lewis de la molécule ou de l'ion. On envisage alors l'environnement d'un atome considéré comme central en terme d'atomes liés (valeur de  $n$ ) puis on regarde le nombre de doublets non liants restant sur l'atome (valeur de  $p$ ).

On obtient ainsi  $AX_nE_p$  auquel on associe une géométrie particulière.



$n + p$	$n$	$p$	Type	Géométrie	Exemples
2	2	0	$AX_2$	linéaire	$CO_2$ ; $NO_2^+$ ; $NNO$ ; $OCS$ ; $HCN$ ; $HgCl_2$ ; $BeF_2$ ; $Ag(NH_3)_2^+$ .
3	3	0	$AX_3$	triangulaire	$BCl_3$ ; $BF_3$ ; $NO_3^-$ ; $CO_3^{2-}$ ; $COF_2$ ; $SO_3$ ; $COCl_2$ ; $AlCl_3$ .
	2	1	$AX_2E_1$	coudée $\alpha \approx 120^\circ$	$NO_2^-$ ; $SO_2$ ; $SnCl_2$ ; $NOCl$ ; $O_3$ ; $NOF$ ; $NOBr$ .
4	4	0	$AX_4$	tétraédrique	$CH_4$ ; $CHCl_3$ ; $NH_4^+$ ; $SO_4^{2-}$ ; $BeF_4^{2-}$ ; $POCl_3$ ; $ClO_4^-$ ; $SO_2Cl_2$ .
	3	1	$AX_3E_1$	pyramide à base triangulaire	$NH_3$ ; $H_3O^+$ ; $NF_3$ ; $PCl_3$ ; $PF_3$ ; $SO_3^{2-}$ ; $XeO_3$ ; $ClO_3^-$ ; $SOCl_2$ .
	2	2	$AX_2E_2$	coudée $\alpha \approx 109^\circ$	$H_2O$ ; $SCl_2$ ; $O(CH_3)_2$ ; $NH_2^-$ ; $ClO_2^-$ .
5	5	0	$AX_5$	bipyramide à base triangulaire	$PF_5$ ; $PCl_5$ ; $SOF_4$ .
6	6	0	$AX_6$	octaèdre	$SF_6$ ; $SeF_6$ ; $TeF_6$ ; $PF_6^-$ .

## C.4. Modification des angles valenciels

### C.4.1 – Influence du nombre $p$ de paires libres

Dans la série  $AX_4$ ,  $AX_3E_1$ ,  $AX_2E_2$ , on constate une diminution de l'angle  $\widehat{XAX}$  en passant de  $p = 0$  à  $p = 2$  :

$$\widehat{HCH} = 109,5^\circ ; \quad \widehat{HNH} = 107,3^\circ ; \quad \widehat{HOH} = 104,5^\circ .$$

Cette diminution régulière est due aux **répulsions des paires libres** qui occupent, autour de l'atome A, un volume plus important que les paires liées, essentiellement bloquées entre A et X.

### C.4.2 – Influence de l'électronégativité de l'atome central A

Dans la série  $AX_3E_1$  :  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$ , on détermine expérimentalement :

$$\widehat{HNH} = 107,3^\circ ; \quad \widehat{HPH} = 93,3^\circ ; \quad \widehat{HAsH} = 91,8^\circ ; \quad \widehat{HSbH} = 91,3^\circ .$$

Dans le groupe 15, l'électronégativité décroît de l'azote à l'antimoine, les paires liées sont plus attirées vers l'atome d'azote dans  $NH_3$  que vers l'atome d'antimoine dans  $SbH_3$ , donc leur répulsion est plus forte et l'angle valenciels plus élevé.

Quand l'électronégativité de l'atome central A augmente, les atomes X restant les mêmes, les paires liées sont plus attirées vers A donc leur répulsion est plus forte et l'angle valenciels plus élevé.

### C.4.3 – Influence de l'électronégativité de X

Lorsque l'électronégativité de l'atome X augmente, A restant le même, les paires liées sont plus attirées vers X et l'angle valenciel diminue.

Type $AX_3E$	$\overline{PCl}_3$	$\overline{PBr}_3$	$\overline{PI}_3$
$\chi_M(X)$	3,3	3,0	2,8
Angle $\widehat{XAX}$	100,3°	101,5°	102°

Type $AX_2E$	$F-\overline{N}=\overline{O}$	$Cl-\overline{N}=\overline{O}$	$Br-\overline{N}=\overline{O}$
$\chi_M(X)$	4,1	3,3	3,0
Angle $\widehat{XNO}$	110°	113°	117°

La méthode VSEPR apporte rapidement des renseignements sur la géométrie spatiale des molécules, confirmés par les analyses de structure aux rayons X.

Hidden page

# Mise en œuvre

## Méthode n° 1

### Comment écrire la formule de Lewis d'une molécule ?

#### → Savoir faire

- ① Donner la configuration électronique externe de chaque atome ainsi que sa formule de Lewis.
- ② Prévoir les réarrangements électroniques possibles lorsque l'atome ne respecte pas la règle de l'octet.
- ③ Former les liaisons de covalence entre les atomes, sachant qu'il existe deux possibilités.
  - La paire liante résulte de la mise en commun de deux électrons apportés, chacun, par un atome.
  - La paire liante est fournie par un seul atome : liaison de covalence dative.

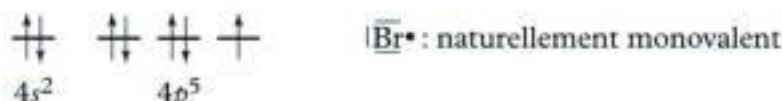
#### → Application

L'élément brome appartient à la 4<sup>e</sup> période et au 17<sup>e</sup> groupe de la classification périodique. Il fournit de nombreux composés, citons : HBr (bromure d'hydrogène), HBrO (acide hypobromeux), HBrO<sub>2</sub> (acide bromeux), HBrO<sub>3</sub> (acide bromique) et HBrO<sub>4</sub> (acide perbromique).

Déterminer les formules de Lewis de ces composés.

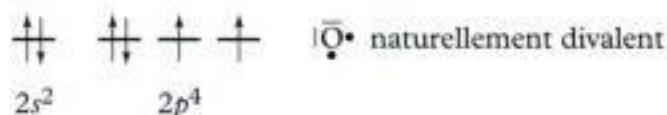
#### Solution

- ① L'élément brome appartient au groupe des halogènes en  $ns^2 np^5$  avec  $n = 4$  soit  $4s^2 4p^5$  :



avec la possibilité d'utiliser la sous-couche  $4d$  pour augmenter le nombre d'électrons échangés ②.

L'élément oxygène appartient au groupe 16 et à la 2<sup>e</sup> période  $2s^2 2p^4$ .



En aucun cas, il ne peut dépasser 8 électrons externes, car la plus proche orbitale vide  $3s$  est trop haute en énergie.

L'élément hydrogène en  $1s^1$  :  $\uparrow$   $1s^1$   $\text{H}\cdot$  est monovalent.

Il ne peut être entouré au maximum que de 2 électrons.

- ③ Formation des différentes liaisons :

- $\text{HBr} : |\underline{\text{Br}}\cdot \cdot \text{H} \longrightarrow |\underline{\text{Br}}-\text{H}$
- $\text{HBrO} : \text{H}\cdot \cdot \underline{\text{O}}\cdot \cdot \underline{\text{Br}}\cdot \longrightarrow \text{H}-\underline{\text{O}}-\underline{\text{Br}}$



Hidden page

## Méthode n° 2

### Comment déterminer la géométrie d'une molécule ?

#### → Savoir faire

- ❶ Écrire la formule de Lewis.
- ❷ Repérer pour chaque atome, considéré comme central, le nombre d'atomes liés, on obtient ainsi la valeur de  $n$ , le nombre de doublets non liants (valeur de  $p$ ) portés par l'atome central.
- ❸ En déduire le type  $AX_nE_p$ .
- ❹ Proposer la géométrie dans la méthode VSEPR.

#### → Application

Quelles sont les géométries des molécules envisagées dans la méthode n° 1 :  $\text{HBr}$  ;  $\text{HBrO}$  ;  $\text{HBrO}_2$  ;  $\text{HBrO}_3$  ;  $\text{HBrO}_4$  .

#### Solution

Nous la donnons sous forme d'un tableau en considérant le brome Br comme atome central A.

Formule de Lewis ❶	Valeur de $n$ ❷	Valeur de $p$ ❸	Type ❹	Géométrie ❺
$\text{H}-\text{Br}$	1	3	$AXE_3$	linéaire
$\text{H}-\text{O}-\text{Br}$	1	3	$AXE_3$	linéaire
$\text{H}-\text{O}-\text{Br}=\text{O}$	2	2	$AX_2E_2$	coudée $\widehat{\text{OBrO}} \approx 109^\circ$
$\text{H}-\text{O}-\text{Br}=\text{O}$    O	3	1	$AX_3E$	pyramide à base triangulaire Br au sommet
$\text{H}-\text{O}-\text{Br}=\text{O}$    O	4	0	$AX_4$	environnement tétraédrique des quatre O autour de Br



L'atome d'oxygène lié à H et à Br est du type  $AX_2E_2$  soit deux liaisons coudées ; par exemple :



# Exercices

Donnée numérique utile pour les exercices :

Charge élémentaire :

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C.}$$

## Q.C.M.

### Ex. 1

Dans quelle molécule, l'angle valenciel est-il le plus grand ?

- a)  $\text{BF}_3$  ; b)  $\text{OH}_2$  ; c)  $\text{CCl}_4$  ; d)  $\text{NH}_3$  ; e)  $\text{BeH}_2$ .

### Ex. 2

Dans quelle espèce l'angle  $\widehat{\text{XAX}}$  est-il le plus grand ?

- a)  $\text{PH}_3$  ; b)  $\text{NH}_3$  ; c)  $\text{SbH}_3$  ; d)  $\text{AsH}_3$ .

### Ex. 3 Vrai ou faux ?

Quelles sont les propriétés exactes de  $\text{SF}_6$  ?

- a) Toutes les liaisons S—F sont équivalentes.  
b)  $\text{SF}_6$  est une molécule plane.  
c) Le nombre d'oxydation du soufre est le même que le nombre d'électrons utilisés pour les liaisons.  
d) Le soufre a acquis la structure électronique de l'argon.

## Niveau 1

### Formules de Lewis

### Ex. 4 Composés homonucléaires de l'oxygène

- a) Écrire les formules de Lewis de l'atome d'oxygène, de l'ion  $\text{O}^-$ , de l'ion oxyde  $\text{O}^{2-}$ .  
b) Écrire la formule de Lewis du dioxygène  $\text{O}_2$ , de l'ion superoxyde  $\text{O}_2^\ominus$ , de l'ion peroxyde  $\text{O}_2^{2-}$ .  
c) Proposer une structure de Lewis du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  
d) Le trioxygène  $\text{O}_3$  : proposer une structure de Lewis et une géométrie grâce à la méthode VSEPR.

(ENS Lyon)

### Ex. 5 Les oxydes d'azote

- a) Donner la formule de Lewis principale du monoxyde d'azote  $\text{NO}$ . Selon la température, il peut se dimériser en  $\text{N}_2\text{O}_2$ . Justifier la facilité de cette

dimérisation et donner la formule de Lewis probable du dimère.

Quelle valeur prévoit la méthode VSEPR pour les angles de liaison dans le dimère ?

- b) Donner deux formules de Lewis du dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ , où l'azote est l'atome central et justifier qu'il se dimérise facilement en  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

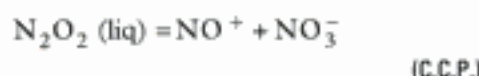
### Ex. 6 Autres composés oxygénés de l'azote

Le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  peut donner naissance aux ions nitronium  $\text{NO}_2^+$  et nitrite  $\text{NO}_2^-$ .

- a) En se limitant strictement au seul modèle de Lewis, représenter les structures de chacune de ces trois espèces. Dans le cas de  $\text{NO}_2$ , l'électron célibataire peut être localisé soit sur l'atome d'azote, soit sur l'atome d'oxygène. On rappelle que le numéro atomique de l'oxygène est  $Z = 8$ .

- b) Utiliser la méthode VSEPR de répulsion des paires électroniques des couches de valence pour prévoir la géométrie de ces trois espèces. Justifier l'évolution des angles  $\text{ONO}$  :  $134^\circ$  dans  $\text{NO}_2$ ,  $115^\circ$  dans  $\text{NO}_2^-$ .

- c) Montrer que les combinaisons des formes mésomères de  $\text{NO}_2$  vues au a) permettent de déterminer les différentes structures de Lewis possibles pour  $\text{N}_2\text{O}_4$ . À partir de ces structures, expliquer l'autodissociation de  $\text{N}_2\text{O}_4$  liquide :



### Ex. 7 L'ion azoture $\text{N}_3^-$

- a) Donner une structure de Lewis de l'ion cyanure  $\text{CN}^-$ .  
b) Proposer une structure de Lewis de l'ion azoture  $\text{N}_3^-$ . En déduire une géométrie selon VSEPR.  
c) Écrire des formules mésomères pour ces deux ions.

(Centrale)

### Ex. 8 Composés oxygénés du soufre

- a) Quelle est la différence essentielle entre les configurations électroniques de l'atome d'oxygène et de l'atome de soufre ?  
b) Donner une structure de Lewis des espèces suivantes : dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ , trioxyde de soufre  $\text{SO}_3$ , ions sulfite  $\text{SO}_3^{2-}$ , sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ , thiosul-

fate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , tétrathionate  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , dithionate  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ .

c) Préciser la géométrie des espèces obtenues.

### Ex. 9 Le phosphore

Le phosphore blanc est constitué de molécules de tétraphosphore à basse température et de diphosphore à haute température. Donner les structures de Lewis du diphosphore et du tétraphosphore (cette dernière molécule est tétraédrique). On admettra que la règle de l'octet est vérifiée dans ces deux cas.

### Ex. 10 La molécule de sulfure d'hydrogène $\text{H}_2\text{S}$

Donner la représentation de Lewis de cette molécule. Prévoir sa géométrie en utilisant la méthode VSEPR.

## Extensions de la règle de l'octet

### Ex. 11 Utilisation des électrons « d »

a) Préciser le réarrangement de la couche externe de l'atome central nécessaire pour obtenir les composés suivants :  $\text{SF}_4$  ;  $\text{PCl}_5$  ;  $\text{SF}_6$ .

b) Préciser le schéma de Lewis de ces molécules.

### Ex. 12 Le pentachlorure de phosphore

À l'état solide, il est constitué d'un mélange équimolaire d'ions  $\text{PCl}_4^+$  et  $\text{PCl}_6^-$ .

a) Écrire les schémas de Lewis pour ces deux ions.

b) En déduire leur géométrie.

### Ex. 13 Étude de l'ion permanganate $\text{MnO}_4^-$

a) Quelle est la configuration du manganèse dans l'état fondamental ?

b) Quel réarrangement de la couche de valence faut-il envisager pour obtenir sept électrons célibataires ?

c) Quelle est la structure électronique externe de l'atome d'oxygène O, de l'ion  $\text{O}^-$  ?

d) En déduire la structure de Lewis de l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  ? Quelle est sa géométrie ?

e) Écrire des formes mésomères pour cet ion. Quelle est en réalité la charge portée par chaque atome d'oxygène ?

## Application de la méthode VSEPR

### Ex. 14 Géométries de molécules et d'ions

En utilisant la méthode VSEPR préciser la géométrie des espèces suivantes :

a)  $\text{P}_2$  ;  $\text{P}_4$  (ex. 9).

b)  $\text{SF}_4$  ;  $\text{PCl}_5$  ;  $\text{SF}_6$  (ex. 11).

## Niveau 2

### Ex. 15 L'atome d'iode

a) Décrire la configuration électronique des électrons de valence de l'élément iode dans l'état fondamental et préciser sa place dans le tableau de la classification périodique. L'iode a pour numéro atomique  $Z = 53$ .

b) Indiquer, à partir de la question précédente, les deux principaux types de liaisons de l'atome d'iode et les illustrer à l'aide des exemples suivants :

– le diiode ( $\text{I}_2$ ) ;

– l'iodure de sodium ( $\text{NaI}$ ).

c) Étude de la stéréochimie de composés contenant l'atome d'iode.

À partir du modèle de la répulsion des paires électroniques des électrons de valence de Gillespie (VSEPR), prévoir la structure de l'ion triiodure  $\text{I}_3^-$  et celle de l'ion triiodonium  $\text{I}_3^+$ .

Pour ces deux structures, on admettra que l'atome central est lié à chacun de ses deux voisins par une liaison simple.

(C.C.P.)

### Ex. 16 Composés interhalogénés

a) Quels sont les réarrangements de la couche de valence des atomes d'halogène nécessaires pour obtenir les espèces  $\text{XF}_3$ ,  $\text{XF}_5$ , (avec  $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ) ?

b) Quelles sont les géométries des molécules obtenues ?

c) Préciser les structures de Lewis des ions suivants :  $\text{ICl}_2^+$ ,  $\text{IF}_4^+$ ,  $\text{IF}_6^+$ ,  $\text{ICl}_2^-$ ,  $\text{ICl}_4^-$ .

d) Proposer une géométrie en accord avec la méthode VSEPR.

## Niveau 3

### Ex. 17 La borazine

Le chauffage du diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$  avec l'ammoniac  $\text{NH}_3$  fournit une molécule plane cyclique, la borazine  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ .

a) Quelle est la structure de Lewis de cette molécule ? On indiquera clairement les lacunes électroniques et les paires libres.

b) Écrire des formes mésomères de cette molécule. Où apparaissent les charges formelles positives et négatives ?

c) À quelle célèbre molécule de chimie organique ressemble la borazine ? Justifier.



d) L'addition des trois molécules de chlorure d'hydrogène  $\text{H}^{+\delta}-\text{Cl}^{-\delta}$  sur la borazine donne naissance à  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_9\text{Cl}_3$ .

Donner une structure de Lewis de cette molécule.

**Remarque :**

La borazine fond à  $-58^\circ\text{C}$  et bout à  $55^\circ\text{C}$ .

## Indications

### Ex. 1

Écrire les formules de Lewis des différentes molécules, en déterminer le type selon la méthode VSEPR et en déduire l'angle valenciel.

### Ex. 2

Les quatre atomes centraux appartiennent au même groupe ; comment varie l'électronégativité quand on descend dans un groupe ?

### Ex. 4

En partant de la formule de Lewis de l'oxygène, on obtient l'ion  $\text{O}^-$  en ajoutant un électron sur la couche externe, puis l'ion  $\text{O}^{2-}$  en ajoutant encore un électron,  $\text{O}^{2-}$  est isoélectronique du néon. Pour l'ion superoxyde  $\text{O}_2^{\ominus}$ , il faut envisager une forme mésomère du dioxygène avec séparation des charges.

### Ex. 5

Pour  $\text{NO}_2$ , faire le compte des électrons : il est impair, il y a donc un électron célibataire. Montrer qu'il peut être porté par O ou par N.

### Ex. 6

c) Les électrons célibataires tendent à se regrouper sous forme d'un doublet de liaison ; il y a donc trois formules possibles pour  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

### Ex. 7

a) La charge  $\ominus$  est portée par l'atome de carbone.

### Ex. 8

Écrire les deux configurations électroniques de O, de S et conclure. Quand  $n=3$ ,  $\ell=2$ , ce qui permet d'obtenir des sous-couches « d ». Faire le compte des doublets et s'assurer que l'atome de

soufre central a toujours ses six électrons périphériques.

### Ex. 12

On part de P, puis on arrange la couche de valence pour obtenir quatre électrons de valence pour le premier ion, puis cinq électrons de valence pour l'autre ion. L'ion chlorure  $\text{Cl}^-$  permet d'obtenir une liaison de covalence dative avec le phosphore.

### Ex. 13

Utiliser la sous-couche « 4p » pour obtenir une heptavalence.

L'atome d'oxygène partage deux électrons, alors que l'ion  $\text{O}^-$  ne partage qu'un seul électron. C'est le doublet de l'atome d'oxygène chargé négativement qui est le « moteur » des déplacements électroniques.

### Ex. 14

La première étape consiste à déterminer la formule de Lewis, puis on applique les règles donnant la géométrie autour de l'atome central de type  $\text{AX}_n\text{E}_p$  prévues dans le tableau du paragraphe C-3.

### Ex. 17

Envisager une succession de liaisons  $\text{B}-\text{N}-\text{B}$  formant un cycle. Chaque atome du cycle est, de plus, lié à un atome d'hydrogène.

d) Établir les liaisons en accord avec les polarités des atomes ( $\text{H}^{+\delta}$  se porte naturellement sur l'atome d'azote, avec son doublet non liant).

# Solutions des exercices

## Q.C.M.

### Exercice 1

Il faut retrouver la formule de Lewis de la molécule et en déduire sa géométrie selon la méthode VSEPR :

Formule de Lewis	$\text{F}-\overset{\text{..}}{\underset{\text{..}}{\text{B}}}-\text{F}$   F	$\text{H}-\overset{\text{..}}{\underset{\text{..}}{\text{O}}}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\overset{\text{..}}{\underset{\text{..}}{\text{N}}}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}-\overset{\text{..}}{\underset{\text{..}}{\text{Be}}}-\text{H}$
Géométrie	Triangulaire	Coudée	Tétraèdre	Pyramide	Linéaire
Angle	120°	104°	109°	107°	180°

Réponse c) :  $\text{BeH}_2$ .

### Exercice 2

N, P, As et Sb appartiennent au groupe 15 ; dans ce groupe, l'électronégativité varie selon  $\chi_{\text{N}} > \chi_{\text{P}} > \chi_{\text{As}} > \chi_{\text{Sb}}$ .

 Plus l'atome central est électronégatif et plus il attire à lui les doublets de liaison qui se repoussent de manière électrostatique.

D'où :



Réponse b) :  $\text{NH}_3$ .

### Exercice 3

a) **Vrai** : toutes les liaisons S—F sont équivalentes.

b) **Faux** :  $\text{SF}_6$  est de type  $\text{AX}_6$  et se présente sous la forme d'un octaèdre.

c) **Vrai** : dans  $\text{SF}_6$ , n.o. (S) = +VI, n.o. (F) = -I et 6 électrons du soufre sont utilisés dans les liaisons.

d) **Faux** : le soufre acquiert douze électrons sur la couche externe.

 Le soufre est naturellement divalent, pour obtenir l'hexavalence il fait disparaître deux doublets et utiliser des O.A. 3d :



## Exercices de niveau 1

### Exercice 4

a) Atome d'oxygène :  $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot$  ; ion  $\text{O}^-$  :  $\text{O} + e^- \rightarrow \text{O}^-$  soit  $|\ddot{\text{O}}^-|$ .

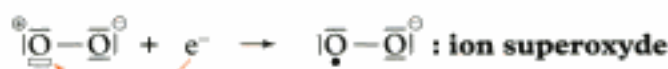
Ion oxyde :  $O^- + e^- \rightarrow O^{2-}$  soit  $|\underline{\underline{O}}|^{2-}$  (isoélectronique du néon).

b) • **Dioxygène**  $|\underline{\underline{O}} \cdot \cdot \underline{\underline{O}}| \rightarrow |\underline{\underline{O}}=\underline{\underline{O}}|$ .

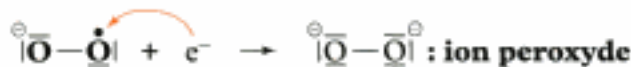
• L'ion superoxyde est obtenu par ajout d'un électron sur un oxygène du dioxygène. Or, écrit comme ci-dessus, on ne peut ajouter d'électron : il faut envisager une forme mésomère.



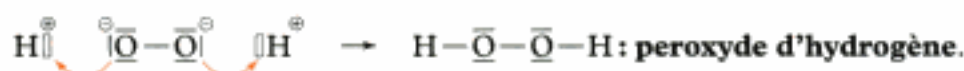
On peut alors rajouter un électron dans la lacune électronique :



• On obtient l'ion peroxyde en rapportant un électron supplémentaire qui s'apparie avec le précédent :



c) Cet ion peut établir deux liaisons de covalence dative avec deux protons  $|\underline{\underline{H}}|^{\oplus}$ .



d) Cet exemple est un rappel de cours :

**ozone**  $O_3$  :  $|\underline{\underline{O}}-\underline{\underline{O}}=\underline{\underline{O}}|$  et les formes mésomères correspondantes.

L'atome d'oxygène central est du type  $AX_2E_1$  : **molécule coudée**.

## Exercice 5

a) Pour NO, il y a onze électrons à placer soit cinq doublets et un électron célibataire.



La molécule NO est un radical par suite de la présence d'un électron célibataire sur l'atome d'azote et la dimérisation de deux radicaux s'effectue facilement.

La formation de  $N_2O_2$  intervient par formation d'une liaison de covalence entre les deux électrons célibataires :



Chaque atome d'azote est du type  $AX_2E_1$  (géométrie coudée) soit un  $\widehat{ONN}$  voisin de  $120^\circ$ .

b) Dans  $NO_2$ , il y a  $5 + 2 \times 6 = 17$  électrons à placer soit huit doublets et un électron célibataire :  
Formules de Lewis :



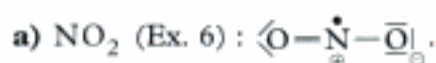
Lors de la formation d'une liaison de covalence dative, il y a apparition de charges formelles.

L'électron célibataire peut aussi être porté par l'atome d'oxygène :  $\langle O=\underline{\underline{N}}-\underline{\underline{O}} \cdot \rangle$ .



Comme dans le cas de NO, l'appariement de deux électrons célibataires de deux molécules de  $NO_2$  conduit à la formation de  $N_2O_4$  :  $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$ .

## Exercice 6



$\text{NO}_2^-$  : il suffit de rajouter un électron sur l'atome d'azote :  $\langle \text{O}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}^- \rangle$ .

$\text{NO}_2^+$  : départ de l'électron porté par l'atome d'azote :  $\langle \text{O}=\ddot{\text{N}}^+-\ddot{\text{O}} \rangle \leftrightarrow \langle \text{O}^+-\text{N}=\ddot{\text{O}} \rangle$ .

b)  $\text{NO}_2^+$  : l'atome d'azote est du type  $\text{AX}_2$  :  $\text{NO}_2^+$  est **linéaire**.

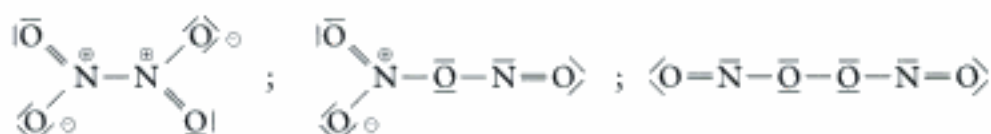
Dans  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}_2^-$ , l'atome d'azote est du type  $\text{AX}_2\text{E}_1$  : **espèces coudées**.



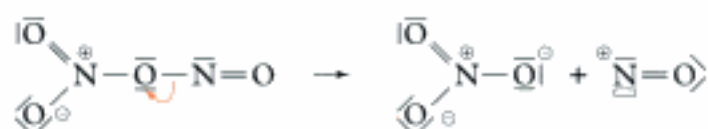
Un électron célibataire est moins répulsif qu'une paire libre.

Dans  $\text{NO}_2$ , nous avons placé sur l'atome d'azote un électron célibataire et dans  $\text{NO}_2^-$  un doublet d'électrons. Ce doublet repousse plus les deux liaisons N—O que l'électron seul, ce qui explique l'angle de  $115^\circ$  dans  $\text{NO}_2^-$  ; et de  $134^\circ$  dans  $\text{NO}_2$ .

c) L'électron célibataire pouvant être porté par N ou par O (ex. 5), on peut envisager diverses formules développées pour  $\text{N}_2\text{O}_4$  :



Seule la seconde permet l'autodissociation de  $\text{N}_2\text{O}_4(\ell)$  en  $\text{NO}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  :



$\text{NO}_3^-$  : ion nitrate ;  $\text{NO}^+$  : ion nitrosonium.

## Exercice 7



b)  $\text{N}_3^-$  : 16 électrons à placer sous forme de 8 doublets :

Écrivons un ion symétrique :  $\langle \text{N}=\text{N}=\text{N} \rangle$  avec les charges partielles correspondantes :

**ion azoture** :  $\text{:}\ddot{\text{N}}=\text{N}=\ddot{\text{N}}\text{:}$ .

L'azote central est du type  $\text{AX}_2$  :  $\text{N}_3^-$  est **linéaire**.

c) Les atomes de carbone et d'azote appartiennent à la seconde période : ils ne peuvent avoir plus de 8 électrons externes.



## Exercice 8

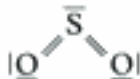
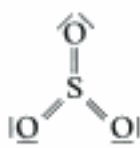
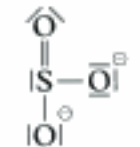
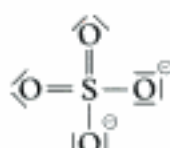
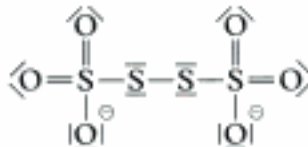
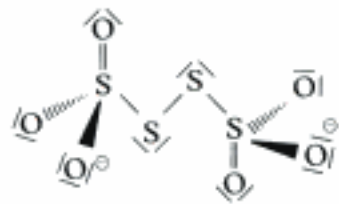
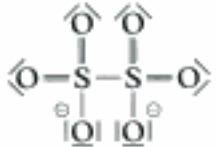
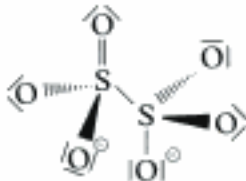




Si la configuration électronique externe est en  $ns^2 np^4$  pour ces deux atomes, pour le soufre il y a possibilité d'utilisation des orbitales  $3d$  ce qui permet une extension du nombre des liaisons formées (jusqu'à six).

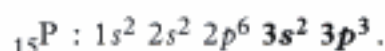
 Le soufre est principalement divalent, tetravalent ou hexavalent.

b) et c)

Formules de Lewis	Géométries
	S du type $AX_2E$ : molécule coudée.
	S du type $AX_3$ : S au centre d'un triangle équilatéral ayant les atomes d'oxygène aux sommets.
	S du type $AX_3E$ : S au sommet d'une pyramide à base triangulaire.
	S du type $AX_4$ : S au centre d'un tétraèdre régulier (atomes d'oxygène aux sommets).
	S central du type $AX_4$ : S au centre d'un tétraèdre irrégulier.
	Les atomes de soufre liés aux atomes d'oxygène sont du type $AX_4$ , les autres du type $AX_2E_2$ . D'où :
	
	Les deux atomes de soufre sont du type $AX_4$ :
	

 Les différentes formes mésomères équiprobables de  $SO_4^{2-}$  entraînent le fait que la longueur de liaison entre S et O est partout égale dans cet ion, d'où un tétraèdre régulier.

## Exercice 9



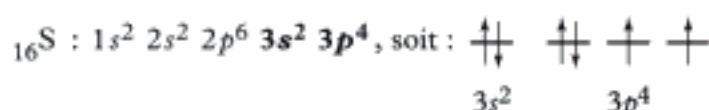
Le phosphore dispose donc de cinq électrons célibataires sur sa couche externe  $\cdot\bar{\text{P}}\cdot$ , d'où :



Pour  $\text{P}_4$  il faut envisager que chaque atome de phosphore est lié aux trois autres, ce qui lui laisse un doublet non-liant.

La géométrie de cette molécule est précisée dans l'exercice 14.

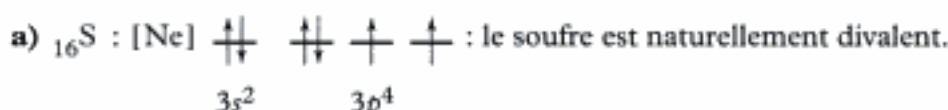
## Exercice 10



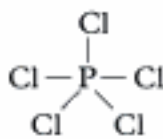
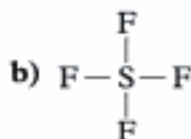
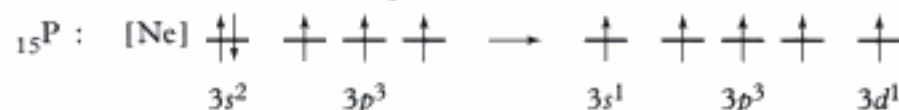
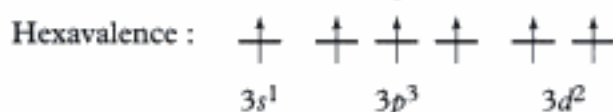
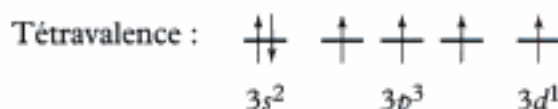
L'atome de soufre est naturellement divalent. On a donc  $\text{H}_2\text{S} : \text{H}-\bar{\text{S}}-\text{H}$ .

L'atome central S est du type  $\text{AX}_2\text{E}_2$ , la molécule HSH est une molécule coudée.

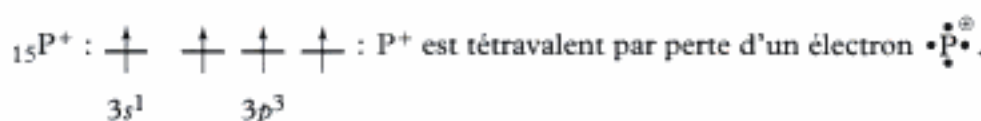
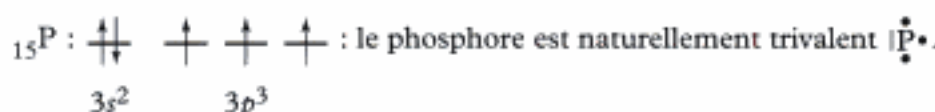
## Exercice 11



Pour envisager une tétravalence ( $\text{SF}_4$ ) ou une hexavalence ( $\text{SF}_6$ ), il faut utiliser les O.A. «  $3d$  » vides.



## Exercice 12



Hidden page

Cela donne comme géométrie pour  $P_4$  un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par les atomes de phosphore et dont le centre est vide, les quatre faces étant des triangles équilatéraux.

- b)  $SF_4$  : tétraèdre déformé  $AX_4E_1$  ;  
 $PCl_5$  : bipyramide à base triangulaire ( $AX_5$ ) ;  
 $SF_6$  : octaèdre régulier ( $AX_6$ ) .

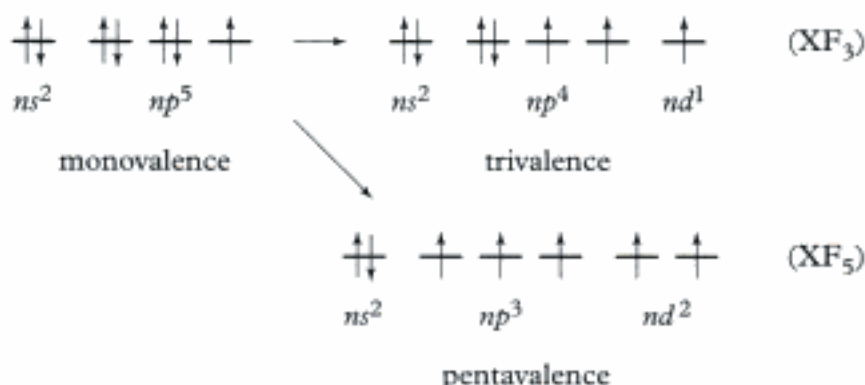
## Exercices de niveau 2

### Exercice 15

- a)  $_{53}I : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$ .  
 Couche externe en  $5s^2 5p^5$ , caractéristique des éléments des **halogènes**, groupe 17.
- b) Pour obéir à la règle de l'octet, l'atome d'iode peut :  
 – soit partager son électron avec un autre atome en formant une liaison de covalence simple :  $|\underline{\text{I}}-\underline{\text{I}}|$  ;  
 – soit acquérir un électron en donnant un ion iodeure :  $|\underline{\text{I}}|^{\ominus}$ , et former un cristal ionique.
- c)  $|\underline{\text{I}} \cdot \cdot \cdot \underline{\text{I}}^{\oplus} \cdot \cdot \cdot \underline{\text{I}}| \rightarrow |\underline{\text{I}}-\text{I}^{\oplus}-\underline{\text{I}}|$   
 L'atome I central est du type  $AX_2E_3$ , les trois atomes d'iode sont **alignés** dans l'ion triiodure.
- $|\underline{\text{I}} \cdot \cdot \cdot \underline{\text{I}}^{\oplus} \cdot \cdot \cdot \underline{\text{I}}| \rightarrow |\underline{\text{I}}-\underline{\text{I}}^{\oplus}-\underline{\text{I}}|$   
 L'atome I central est du type  $AX_2E_2$ , les trois atomes d'iode forment une **structure coudée** dans l'ion triiodonium.

### Exercice 16

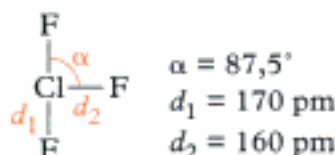
- a) L'atome d'halogène, naturellement monovalent, dispose d'orbitales atomiques « d » vacantes, il peut donc être par exemple trivalent et pentavalent :



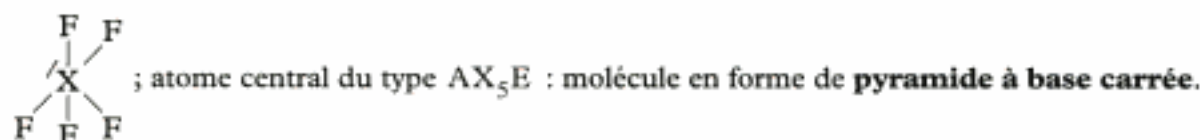
Quand X est trivalent, il possède deux paires libres et trois électrons célibataires.  
 Quand X est pentavalent, il possède une paire libre et cinq électrons célibataires.

- b)  $F-\overset{\text{F}}{\underset{\text{F}}{\text{X}}}-F$  ; atome central du type  $AX_3E_2$  : **molécule en forme de T**.

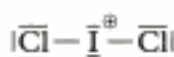
Exemple :  $ClF_3$







c)



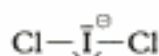
( $AX_2E_2$ )



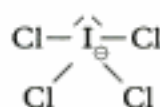
( $AX_4E$ )



( $AX_6$ )



( $AX_2E_2$ )



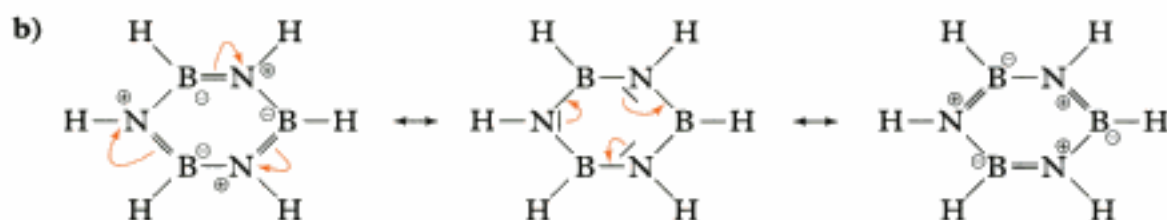
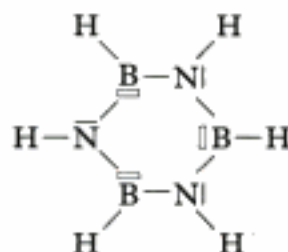
( $AX_4E_2$ )

- d)  $ICl_2^+$  : Forme **coudée** en V ;  $IF_4^+$  : **tétraèdre déformé** ;  $IF_6^+$  : **octaèdre régulier** ;  
 $ICl_2^-$  : **linéaire**, atomes alignés ;  $ICl_4^-$  : ion **carré plan**.

## Exercice de niveau 3

### Exercice 17

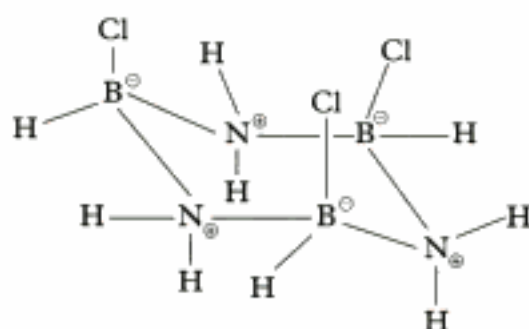
- a) Compte tenu de la lacune électronique du bore dans  $\square BH_3$  et de la paire libre sur l'atome d'azote, on peut envisager une succession de liaisons  $-B-N-B-N-$  :



On peut donc délocaliser les six électrons sur l'ensemble de la molécule. Dans les formes mésomères écrites, l'azote est porteur d'une charge positive et le bore d'une charge négative.

- c) La borazine ressemble au **benzène**  $C_6H_6$ .

d)



Cette structure géométrique est semblable à celle du cyclohexane.

# Structure et organisation de la matière condensée : cristaux métalliques

## Introduction

L'étude des cristaux, appelée la **cristallographie**, est une science ancienne à laquelle de nombreux savants français, dont Romé de l'Isle, Haüy et Bravais ont contribué.

En 1849, Auguste Bravais (1811-1863) publie, après de nombreuses constatations expérimentales, un article précisant les quatorze réseaux cristallins adoptés par toutes les substances solides. Ces résultats seront confirmés, soixante ans plus tard, par les études de diffraction des rayons X par les cristaux.

### Plan du chapitre 8

<b>A. Notions de cristallographie</b>	198
1. Définitions	198
2. Les réseaux de Bravais	199
<b>B. La liaison métallique</b>	200
1. Les caractéristiques des métaux	200
2. Une approche de la liaison métallique	200
<b>C. Empilement dans les cristaux métalliques</b>	200
1. Empilement hexagonal compact (h.c.)	200
2. Empilement cubique à faces centrées (c.f.c.)	203
3. Empilement pseudo-compact : empilement cubique centré (c.c.)	205
4. Modes d'empilement des différents métaux	206
<b>D. Sites interstitiels dans les structures cristallines</b>	207
1. Sites tétraédriques T	207
2. Sites octaédriques O	207
<b>Méthodes</b>	
L'essentiel ; mise en œuvre	208
<b>Énoncés des exercices</b>	211
<b>Indications</b>	213
<b>Solutions des exercices</b>	214

# A. Notions de cristallographie

La plupart des matériaux solides (atomiques, ioniques, moléculaires et covalents) sont organisés avec une répétition tridimensionnelle d'un motif de base. Nous présentons dans ce chapitre des **structures cristallines métalliques parfaites** sans nous intéresser aux fractures, joints de grain, surfaces du cristal, défauts d'empilement qui caractérisent un cristal réel.

## A.1. Définitions

### A.1.1 – Réseau

#### Définition 1

Un **réseau** est constitué par une infinité, triplement périodique, de points se déduisant les uns les autres par des translations qui sont des combinaisons linéaires  $u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  de trois vecteurs non coplanaires  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , dans lesquelles les nombres  $u$ ,  $v$ ,  $w$  sont des entiers positifs ou négatifs.

Si l'un des nombres est nul, on définit un réseau bidimensionnel.

Le réseau est une entité géométrique.

### A.1.2 – Nœud

#### Définition 2

On appelle un **nœud** tout point d'un réseau. Il correspond au sommet d'un parallélépipède construit à partir des vecteurs de base de ce réseau.

L'ensemble des nœuds d'un réseau en constitue la maille.

### A.1.3 – Maille

#### Définition 3

Les trois vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , vecteurs de base du réseau, sont choisis en retenant ceux de plus petits modules.

Si, en pavant tout l'espace par répétition périodique de cette maille, on retrouve tous les nœuds du réseau, cette maille est dite **maille simple** (fig. 1). Si elle ne permet de retrouver qu'une fraction des nœuds du réseau, elle est dite **maille multiple d'ordre  $n$**  (fig. 2).

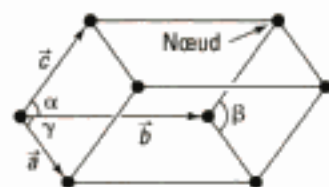


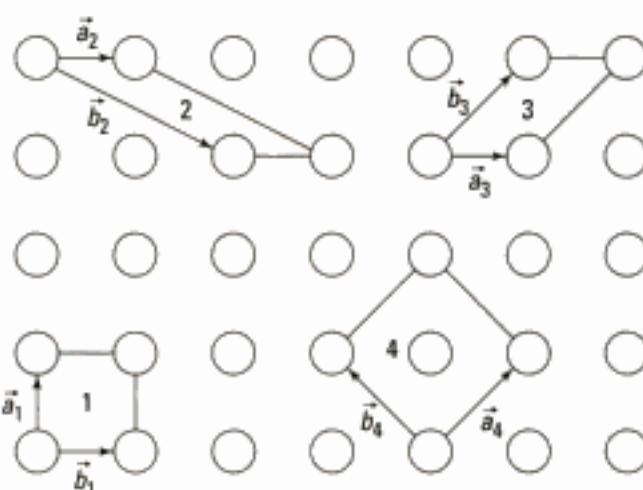
Fig. 1 – Schéma d'une maille simple.

$\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  : vecteurs de base.

Volume de la maille simple :  $\vec{V} = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  produit mixte des vecteurs de base.

Une maille simple ne contient qu'un nœud en propre. Lors du calcul du nombre de nœuds appartenant en propre à une maille, il faut tenir compte du fait qu'un nœud peut être commun à  $p$  mailles de sorte qu'il n'appartient que pour  $\frac{1}{p}$  à la maille considérée.

1. Une maille multiple d'ordre  $n$  contient  $n$  nœuds.



1, 2 et 3 : mailles simples.  
4 : maille multiple d'ordre 2<sup>1</sup>.  
Vecteurs de bases :  $\vec{a}_i$ ,  $\vec{b}_i$ .

Fig. 2 – Réseau de nœuds bidimensionnels.

## A.1.4 – Motif

### Définition 4

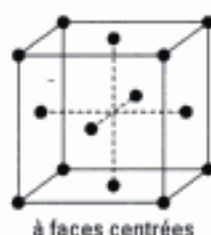
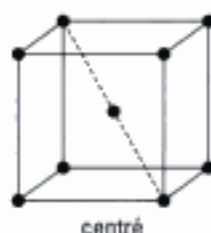
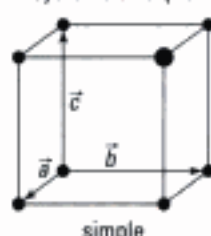
Un **motif** est le contenu d'une maille, sa répétition périodique et spatiale doit permettre de reconstituer l'ensemble du cristal. Le motif peut être un atome, une molécule, un ion mono- ou polyatomique.

1. La connaissance des réseaux de Bravais n'est pas exigible. Nous rencontrerons quatre réseaux de ce type dans ce chapitre :

La connaissance du réseau cristallin et du motif d'une maille permet de décrire la structure d'un cristal.

$$\text{réseau} + \text{motif} = \text{structure}$$

système cubique



système hexagonal



## A.1.5 – Rangée réticulaire

Toute droite passant par deux nœuds est une **rangée réticulaire**. Cette droite contient donc une infinité de nœuds.

## A.1.6 – Plan réticulaire

Tout plan passant par trois nœuds est un **plan réticulaire**. Ce plan contient donc une infinité de nœuds.

## A.2. Les réseaux de Bravais<sup>1</sup>

Leur description géométrique est issue de l'observation des cristaux naturels. Il existe **quatorze réseaux de Bravais** caractérisés par leur symétrie propre. Ces réseaux sont classés dans **sept systèmes** :

- **cubique** :  $a = b = c$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ;
- **hexagonal** :  $a = b \neq c$  ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$  ;  $\gamma = 120^\circ$  ;
- **quadratique** :  $a = b \neq c$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ;
- **rhomboédrique** :  $a = b = c$  ;  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$  ;
- **orthorhombique** :  $a \neq b \neq c$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ;
- **monoclinique** :  $a \neq b \neq c$  ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  et  $\beta \neq 90^\circ$   
ou  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma \neq 90^\circ$  ;
- **triclinique** :  $a \neq b \neq c$  ;  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ .

À partir de ces sept systèmes, on montre que l'on peut avoir pour certains, plusieurs répartitions :

- **P** : primitive (la maille contient un seul nœud) :  $1 = 8 \times \frac{1}{8}$  ;
- **I** : intérieurement centrée (la maille contient deux nœuds) :  $2 = 8 \times \frac{1}{8} + 1$  ;
- **C** : deux faces centrées (la maille contient deux nœuds) :  $2 = 8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2}$  ;
- **F** : toutes faces centrées  
(la maille contient quatre nœuds) :  $4 = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$ .

Système	Réseau	Système	Réseau
Cubique	P, I, F	Orthorhombique	P, I, C, F
Hexagonal	P	Monoclinique	P, C
Quadratique	P, I	Triclinique	P
Rhomboédrique	P		



## B. La liaison métallique

La classification périodique fait apparaître quatre-vingt-quatre éléments se comportant dans l'état standard comme des métaux.

### B.1. Les caractéristiques des métaux

#### B.1.1 – Propriétés mécaniques

**Ductilité** : possibilité d'obtenir des fils.

**Malléabilité** : obtention de feuilles par forgeage ou laminage.

**Masses volumiques** : en général élevées (sauf alcalins et alcalino-terreux).

#### B.1.2 – Propriétés optiques

**Opacité** : absorption de l'énergie lumineuse par les électrons libres.

**Pouvoir réflecteur** : réémission de l'énergie lumineuse lorsque les électrons retombent sur leur niveau énergétique fondamental.

#### B.1.3 – Propriétés électriques

Très grande **conductivité** électrique et thermique.

**Émission d'électrons** par effet photoélectrique et thermoélectrique.

### B.2. Une approche de la liaison métallique

Nous envisagerons un cristal métallique comme un empilement compact d'ions, ce qui permet d'expliquer les propriétés physiques des métaux (ductilité, malléabilité), les sphères pouvant rouler les unes sur les autres, ou mieux les différents plans d'empilement pouvant glisser les uns sur les autres. Pour expliquer la conductivité électrique très élevée des métaux, il faut utiliser les électrons libres qui entourent les ions positifs.

## C. Empilements dans les cristaux métalliques

Un métal peut être assimilé à un **réseau tridimensionnel d'ions positifs, baignant dans un gaz d'électrons libres ou quasi libres**. On assimile, en première approximation, les atomes métalliques à des **sphères dures**. Les atomes ou les ions forment de préférence des empilements à compacité élevée, décrits à partir d'un **empilement compact** de sphères d'égal diamètre.

### C.1. Empilement hexagonal compact (h.c.)

#### C.1.1 – Obtention

La structure est obtenue de la manière suivante (fig. 3) :

- dans la couche A, toutes les sphères sont tangentes ; chaque sphère est donc au centre d'un hexagone de côté  $2R$  ;
- dans la couche B, on pose les sphères dans les creux de la couche précédente, chaque sphère étant tangente à six autres sphères ;
- dans la couche suivante, on dispose les sphères pour qu'elles soient à la verticale de la couche A : on obtient un empilement de type ABAB... dans lequel chaque sphère est tangente à douze autres sphères.

1. La coordinnence d'un atome représente son nombre de plus proches voisins. Ici chaque sphère est tangente à 12 autres sphères et la coordinnence est donc de 12.

**Coordinnence : 12<sup>1</sup>.**

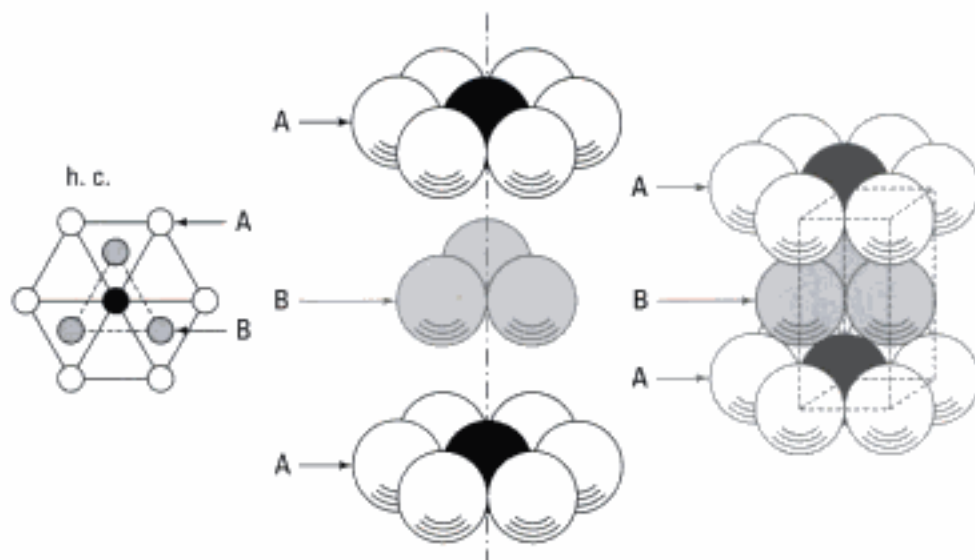


Fig. 3 – Obtention d'une structure h.c.

### C.1.2 – Représentation de la maille

La maille d'un empilement hexagonal est un **prisme droit à base hexagonale**.

### C.1.3 – Nombre d'atomes

Aux sommets un nœud est commun à 6 mailles, d'où :  $12 \times \frac{1}{6} = 2$  atomes .

Dans la couche B, le nœud n'est partagé avec aucune autre maille :  $3 \times 1 = 3$  atomes .

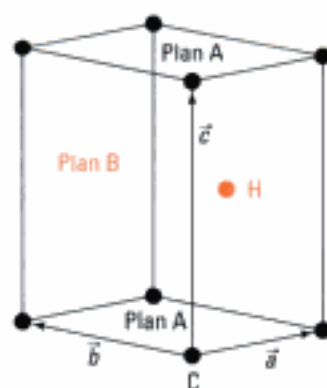
Aux centres des faces un nœud est commun à 2 mailles d'où :  $2 \times \frac{1}{2} = 1$  atome .

Au total :  $12 \times \frac{1}{6} + 3 \times 1 + 2 \times \frac{1}{2} = 6$  .

Maille h.c. : 6 atomes (motifs) dans la maille usuelle.

### C.1.4 – Représentation

De façon simplifiée, on peut pour le système hexagonal étudier la maille décrite par un **prisme droit à base losange** (fig. 5), **cette maille contient 2 atomes** (fig. 4) et permet de reconstituer le prisme droit à base hexagonale (fig. 7). La maille la plus simple pour décrire la structure h.c. est donnée figure 6.



Vecteurs de base :  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ .

Origine C, la boule H en projection sur le plan A est au centre de gravité du triangle.

Cette maille contient :

$$8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ motifs ou atomes.}$$

Fig. 4 – Prisme droit à base losange.

Hidden page

Hidden page



Hidden page

$$\text{Volume des atomes : } V_a = 4 \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \pi a^3 \frac{\sqrt{2}}{6}.$$

1. Empilement c.f.c. : 4 motifs par maille,  $\epsilon = 0,74$ .

Le volume de la maille est  $V_m = a^3$ . D'où :  $\epsilon = \frac{V_a}{V_m} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74$ .

#### Propriété 2

Les deux empilements h.c. et c.f.c. ont la même compacité.

Certains métaux comme Cu, Au, etc. cristallisent suivant le système c.f.c.

#### Application 2 L'argent métallique

L'argent cristallise suivant un empilement cubique à faces centrées de paramètre expérimental de maille  $a = 408,6$  pm.

a) Dessiner la maille usuelle en représentant les atomes d'argent par des points. Dénombrer le nombre d'atomes par maille.

b) Quel est le rayon atomique de l'argent ?

c) En déduire la masse volumique de l'argent.

Donnée :  $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Solution

a) La maille usuelle c.f.c., représentée sur la figure 11, contient 4 atomes en propre à la maille.

b) Le rayon atomique se déduit de la condition de tangence. Les atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face, soit :

$$4r_{\text{Ag}} = a\sqrt{2} \quad \text{soit} \quad r_{\text{Ag}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 144,5 \text{ pm}.$$

c) Par définition, la masse volumique est égale au rapport de la masse des atomes contenus dans la maille au volume de la maille.

$$\rho = \frac{m}{V} = 4 \frac{M(\text{Ag})}{N_A} \times \frac{1}{a^3} = \frac{4 \times 107,9 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \times \frac{1}{(408,6 \cdot 10^{-12})^3} = 10\,510 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

### C.3. Empilement pseudo-compact : empilement cubique centré (c.c.)

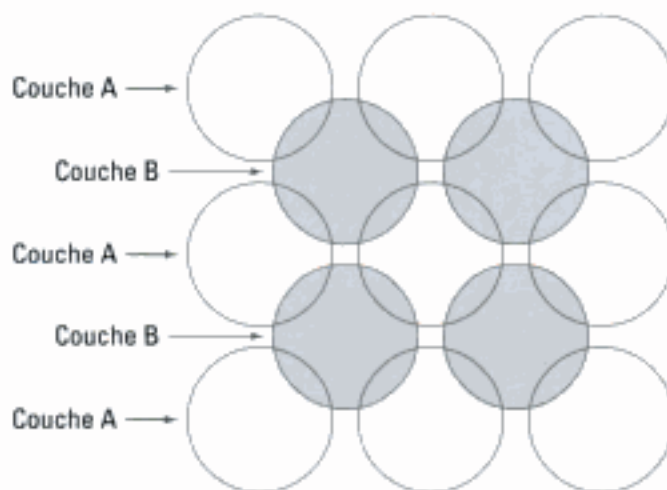


Fig. 11 – Obtention d'un empilement c.c.

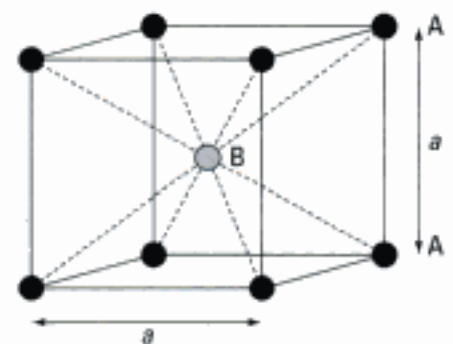


Fig. 12 – Maille usuelle cubique centrée montrant la coordonnée de 8 pour les atomes.

L'obtention d'un empilement c.c. est donnée figure 11.

Dans ce type d'empilement, la **coordination d'un atome est de 8** (fig. 12).

### C.3.1 – Nombre d'atomes

Aux sommets du cube :  $8 \times \frac{1}{8} = 1$  ; au centre : 1.

Dans une maille c.c., il y a **deux atomes par maille**.

### C.3.2 – Compacité $\epsilon$

Les atomes sont **tangents suivant la diagonale principale du cube**.<sup>1</sup>

Volume des atomes :  $V_a = 2 \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{\pi a^3 \sqrt{3}}{8}$ .

Le volume de la maille est  $V_m = a^3$ . D'où  $\epsilon = \frac{V_a}{V_m} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} \approx 0,68$ .<sup>2</sup>

#### Propriété 3

Dans un empilement cubique centré, la compacité est de 68 %.<sup>3</sup>

1.  $4R = a\sqrt{3}$ .

2. Empilement c.c. : 2 motifs par maille,  $\epsilon = 0,68$ .

3. Moins compact que les précédents, ce type d'empilement est choisi par les métaux alcalins pour leur cristallisation.

#### Application 3 Le sodium métallique

Le sodium cristallise dans le système cubique centré. La masse volumique du solide est de  $964 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . En déduire le rayon atomique du sodium. Donnée :  $M(\text{Na}) = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Solution

Par définition, la masse volumique  $\rho$  est égale au rapport de la masse des atomes par le volume :  $\rho = m/V$ . Nous prenons comme volume  $V$  celui de la maille cubique usuelle,  $V = a^3$ , qui contient deux atomes,  $m = 2 \frac{M(\text{Na})}{N_A}$ .

Dans l'empilement c.c., les atomes sont tangents suivant la diagonale principale du cube d'où  $4r(\text{Na}) = a\sqrt{3}$ , soit :

$$\rho = \frac{m}{V} = 2 \frac{M(\text{Na})}{N_A} \times \frac{3\sqrt{3}}{64r^3(\text{Na})} ; \quad r(\text{Na}) = \left[ \frac{2M(\text{Na}) \cdot 3\sqrt{3}}{64\rho N_A} \right]^{1/3}.$$

Application numérique :

$$r(\text{Na}) = \left( \frac{2 \times 23,0 \cdot 10^{-3} \times 3\sqrt{3}}{64 \times 964 \times 6,02 \cdot 10^{23}} \right)^{1/3} = 186 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 186 \text{ pm}.$$

## C.4. Modes d'empilement des différents métaux

Ils sont regroupés sur la **figure 13**.

		1	2												13	14	15	16
		■ Li 157	▨ Be 112												□ Al 143			
		■ Na 191	▨ Mg 160	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
		■ K 235	□ Ca 197	▨ Sc 164	▨ Ti 147	■ V 135	■ Cr 129	▨ Mn 137	■ Fe 126	▨ Co 125	□ Ni 125	□ Cu 128	▨ Zn 137	▨ Ga 153	▨ Ge 139			
		■ Rb 250	□ Sr 215	▨ Y 182	▨ Zr 160	■ Nb 147	■ Mo 140	▨ Tc 135	▨ Ru 134	□ Rh 134	□ Pd 137	□ Ag 144	▨ Cd 152	▨ In 167	▨ Sn 158	▨ Sb 161		
		■ Cs 272	■ Ba 224	▨ La 188	▨ Hf 159	■ Ta 147	■ W 141	▨ Re 137	▨ Os 135	□ Ir 136	□ Pt 139	□ Au 144	▨ Hg 155	▨ Tl 171	□ Pb 175	▨ Bi 182	▨ Po	

▨ Hexagonal compact (h.c.)

□ Cubique à faces centrées (c.f.c.)

■ Cubique centré (c.c.)

▨ Autre

Mode d'empilement

Symbole

Rayon en pm

Fig. 13 – Classification structurale des métaux.

## D. Sites interstitiels dans les structures cristallines

L'étude des modes d'empilement de particules sphériques fait apparaître beaucoup de vide, environ 26 % du volume de la maille dans les structures h.c. et c.f.c. L'espace non occupé par les atomes correspond à des petites cavités appelées **sites interstitiels**.

Nous limitons notre exposé aux sites interstitiels de l'**empilement c.f.c.**

On distingue deux types de sites :

- les **sites tétraédriques T** : au centre d'un tétraèdre ;
- les **sites octaédriques O** : au centre d'un octaèdre.

### D.1. Sites tétraédriques T

Ils sont situés au centre des tétraèdres définis par un sommet et les centres des trois faces correspondant à ce sommet (fig. 14).

Il y a **8 sites T** appartenant en propre à la maille usuelle c.f.c.

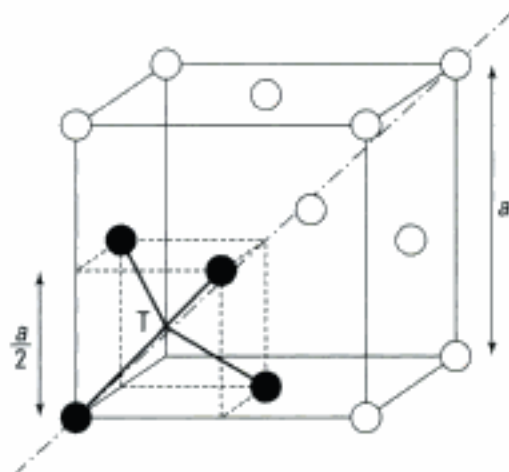


Fig. 14 – Site T au centre d'un petit cube d'arête  $\frac{a}{2}$ .

### D.2. Sites octaédriques O

Ils sont situés au centre des octaèdres définis par les centres des six faces du cube (fig. 15a), ou par deux sommets sur la même arête et les centres des faces définissant cette arête (fig. 15b).

Il y a  $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$  **sites O** appartenant en propre à la maille usuelle c.f.c.

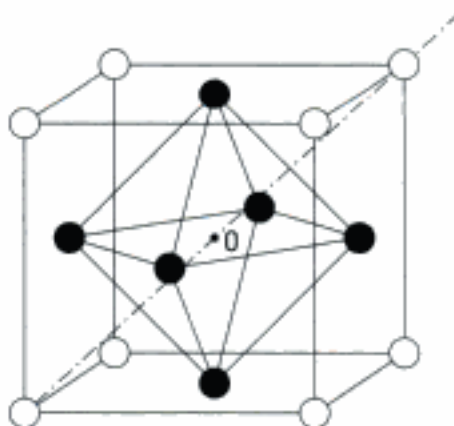


Fig. 15a – Site O au centre de la maille.

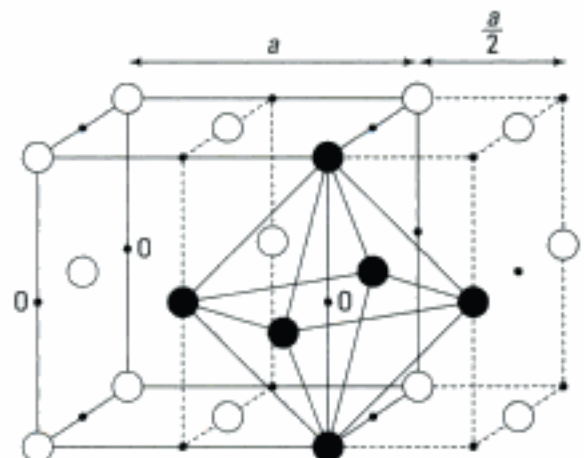


Fig. 15b – Site O au milieu d'une arête.



Hidden page

# Mise en œuvre

## Méthode

**Comment déterminer le rayon atomique d'un métal connaissant sa masse volumique et son type d'empilement ?**

### → Savoir faire

- 1 Déterminer le nombre d'atomes par maille.
- 2 Calculer la masse de la maille.
- 3 Calculer le volume  $V$  de la maille :  $V = \frac{m}{\rho}$ .
- 4 En déduire l'arête de la maille.
- 5 En tenant compte des conditions de tangence, déterminer le rayon atomique du métal.

### → Application

a) Le lanthane cristallise dans le système h.c.

Déterminer  $r_{La}$  connaissant  $\rho_{La} = 6\,145,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Données :  $M(La) = 138,905 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

b) Le cuivre cristallise dans le système c.f.c.

Déterminer  $r_{Cu}$  connaissant  $\rho_{Cu} = 8\,933,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Donnée :  $M(Cu) = 63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

c) Le fer  $\alpha$  cristallise dans le système c.c.

Déterminer  $r_{Fe, \alpha}$  connaissant  $\rho_{Fe, \alpha} = 7\,874,9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Donnée :  $M(Fe) = 55,847 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Solution

a) 1 Dans la maille prismatique à base losange, il y a deux atomes en propre à la maille.

2 Masse de la maille :

$$m = \frac{2M(La)}{N_A} = \frac{2 \times 138,905 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 4,6132 \cdot 10^{-25} \text{ kg}.$$

3 Volume de la maille :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{4,6132 \cdot 10^{-25}}{6\,145,3} = 7,507 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3.$$

4 Dans le système h.c., le volume de la maille prismatique à base losange est tel que  $V = a^3 \sqrt{2}$ .

$$\text{D'où } a = \left( \frac{V}{\sqrt{2}} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{7,507 \cdot 10^{-29}}{\sqrt{2}} \right)^{\frac{1}{3}} = 375,8 \text{ pm}.$$

5 Dans la maille prismatique à base losange les atomes sont tangents suivant l'arête du prisme :

$$a = 2r_{La}.$$

$$\text{D'où } r_{La} = \frac{a}{2} = 187,9 \text{ pm}.$$

b) ❶ Dans la maille c.f.c., il y a quatre atomes en propre à la maille.

❷ Masse de la maille :

$$m = \frac{4M(\text{Cu})}{N_A} = \frac{4 \times 63,546 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 4,2209 \cdot 10^{-25} \text{ kg} .$$

❸ Volume V de la maille :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{4,2209 \cdot 10^{-25}}{8\,933,1} = 4,725 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 .$$

❹ Dans le système c.f.c. le volume de la maille est tel que  $V = a^3$  .

$$\text{D'où } a = V^{\frac{1}{3}} = (4,725 \cdot 10^{-29})^{\frac{1}{3}} = 361,5 \text{ pm} .$$

❺ Dans la maille c.f.c., les atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face :  $a\sqrt{2} = 4r_{\text{Cu}}$  .

$$\text{D'où } r_{\text{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{361,5 \times \sqrt{2}}{4} = 127,8 \text{ pm} .$$

c) ❶ Dans la maille c.c., il y a deux atomes en propre à la maille.

❷ Masse de la maille :

$$m = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A} = \frac{2 \times 55,847 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,8548 \cdot 10^{-25} \text{ kg} .$$

❸ Volume V de la maille :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1,8548 \cdot 10^{-25}}{7\,874,9} = 2,3553 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 .$$

❹ Dans le système c.c., le volume de la maille est tel que  $V = a^3$  .

$$\text{D'où } a = V^{\frac{1}{3}} = (2,3553 \cdot 10^{-29})^{\frac{1}{3}} = 286,65 \text{ pm} .$$

❺ Dans la maille c.c., les atomes sont tangents suivant la diagonale principale du cube :  $a\sqrt{3} = 4r_{\text{Fe}, \alpha}$  .

$$\text{D'où } r_{\text{Fe}, \alpha} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{286,65 \times \sqrt{3}}{4} = 124,1 \text{ pm} .$$

# Exercices

## Q.C.M.

Donnée numérique utile pour les exercices :

– Constante d'Avogadro :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

### Ex. 1

L'or cristallise dans le système c.f.c.

Sa masse volumique est égale à  $19,282 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  et

sa masse molaire est égale à  $196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Le rayon atomique de l'or vaut :

- a) 164 pm ;                      b) 154 pm ;  
c) 144 pm ;                      d) 134 pm.

### Ex. 2

Le zinc cristallise dans le système h.c. de paramètres de maille :  $a = 266,5 \text{ pm}$  et  $c = 494,7 \text{ pm}$ . La masse

molaire du zinc est égale à  $65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La masse volumique du zinc est alors égale à :

- a)  $7\,148 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ;            b)  $7\,138 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ;  
c)  $7\,128 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ;            d)  $7\,118 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

## Niveau 1

### Ex. 3 Rayon des sites interstitiels

Déterminer, dans un empilement compact c.f.c. d'atomes de même nature et de rayon  $R$ , le rayon maximal de l'atome pouvant occuper un site tétraédrique, un site octaédrique.

### Ex. 4 L'empilement h.c.

En prenant comme modèle de maille celle représentée sur la figure 6 du cours, retrouver géométriquement les coordonnées du point H.

### Ex. 5 L'empilement c.f.c.

Quels sont les atomes dont la position doit être connue pour pouvoir reproduire la structure ?

### Ex. 6 L'empilement c.c.

- a) Que vaut le côté du cube  $a$  par rapport au rayon ?  
b) Application au lanthane La pour lequel le rayon atomique est voisin de 184 pm.

### Ex. 7 Étude cristallographique du nickel

Le nickel solide, variété  $\text{Ni}_\alpha$ , est décrit par un réseau cubique à faces centrées.

a) Représenter sur un cube en perspective la maille conventionnelle en figurant les atomes par des points. On ne figurera que les atomes vus par l'observateur.

b) Qu'appelle-t-on coordinence d'un atome ? Donner sa valeur dans le cas du  $\text{Ni}_\alpha$ .

c) Représenter une face du cube élémentaire en assimilant les atomes de nickel à des sphères de rayon  $r$ . On indiquera clairement les contacts entre atomes.

d) Quelle relation existe-t-il entre le rayon atomique  $r$  et le paramètre  $a$  de la maille conventionnelle (côté du cube) ?

e) Quel est le nombre d'atomes par maille ?

f) Quelles sont les valeurs du rayon atomique  $r$  et de la masse volumique si l'arête de la maille  $a$  vaut 351 pm ?

Donnée :  $M(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Ex. 8 Étude du titane Ti

Le titane existe sous deux formes cristallisées :  $\text{Ti}_\alpha$  et  $\text{Ti}_\beta$ .  $\text{Ti}_\alpha$  correspond au mode d'empilement h.c.

a) Connaissant la valeur du paramètre  $a$  (295 pm), calculer la valeur du paramètre  $c$ .

Calculer le rayon de l'atome de titane pour  $\text{Ti}_\alpha$ .

b)  $\text{Ti}_\beta$  correspond au mode d'empilement c.c. (paramètre de la maille : 332 pm). On assimile les atomes à des sphères ; la compacité représente le rapport entre le volume des sphères et le volume total occupé.

Déterminer la compacité du mode d'empilement cubique centré. Calculer le rayon de l'atome de titane pour  $\text{Ti}_\beta$ , ainsi que la masse volumique (en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Données :  $M(\text{Ti}) = 47,88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$$\rho(\text{Ti}_\alpha) = 4\,503 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

### Ex. 9 Étude du zirconium

À l'état solide, le zirconium existe sous deux variétés allotropiques :  $\text{Zr}_\alpha$  hexagonal compact à température inférieure à  $863^\circ\text{C}$ ,  $\text{Zr}_\beta$  cubique centré de  $863^\circ\text{C}$  jusqu'à la température de fusion  $1\,840^\circ\text{C}$ .

a) Dessiner dans les deux cas une maille conventionnelle du réseau cristallin. Quels sont les paramètres géométriques qui caractérisent cette dernière ?

b) Calculer dans les deux cas le nombre d'atomes par maille, la coordinence et la compacité.

c) À la température ambiante, les données cristallographiques fournissent pour valeurs des arêtes de la maille de  $\text{Zr}_\alpha$  :  $a = 0,323 \text{ nm}$  et  $c = 0,515 \text{ nm}$ .



Ce système est-il rigoureusement compact ? Proposer une valeur raisonnable du rayon  $R$  de l'atome métallique dans un environnement à douze voisins.

d) La masse atomique du zirconium est  $91,22 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . En déduire la masse volumique de la variété  $\text{Zr}_\alpha$  à la température ordinaire.

### Ex. 10 Variétés allotropiques du fer

Sous une pression de 1 bar, le fer existe sous différentes formes cristallographiques qui dépendent de la température.

$$\text{Fe}_\alpha(\text{c.c.}) = \text{Fe}_\gamma(\text{c.f.c.}) \text{ à } 910^\circ\text{C}.$$

#### 1. Étude du fer $\alpha$

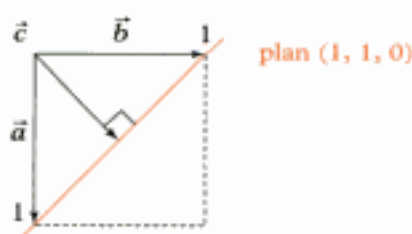
Le cristal parfait de fer  $\alpha$  est décrit par un réseau cubique (c.c.).

- Quelle est la coordinence des atomes de fer ?
- Représenter les atomes de fer contenus dans le plan  $(1, 1, 0)$ .  
On indiquera clairement les contacts entre les atomes de ce plan.
- Quelle est la relation liant  $r(\text{Fe}_\alpha)$  et le paramètre  $a$  de la maille conventionnelle ?
- Calculer la masse volumique  $\rho_\alpha$  du fer  $\alpha$  à  $910^\circ\text{C}$ .

Données :  $r(\text{Fe}_\alpha) = 126 \text{ pm}$  à  $910^\circ\text{C}$  ;

$$M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Plan  $(1, 1, 0)$ , plan perpendiculaire au vecteur  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$  avec  $\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\| = \|\vec{c}\|$ .



#### 2. Étude du fer $\gamma$

Le cristal parfait de fer  $\gamma$  est décrit par un réseau cubique à faces centrées (c.f.c.).

- Quelle est la coordinence des atomes de fer ?
- Représenter les atomes de fer contenus dans le plan  $(1, 0, 0)$ , plan perpendiculaire au vecteur  $(a' = 1, b' = 0, c' = 0)$  avec  $\|\vec{a}'\| = \|\vec{b}'\| = \|\vec{c}'\|$ .  
On indiquera clairement les contacts entre les atomes de ce plan.
- Quelle est la relation liant  $r(\text{Fe}_\gamma)$  et le paramètre  $a'$  de la maille conventionnelle ?
- Calculer la masse volumique  $\rho_\gamma$  du fer  $\gamma$  à  $T > 910^\circ\text{C}$ .
- Peut-on considérer le rayon métallique du fer comme constant ?  
Proposer une explication.

Donnée :  $a(\text{Fe}_\gamma) = 365 \text{ pm}$ .

## Niveau 2

### Ex. 11 Insertion d'hydrogène dans le zirconium

Par action directe de l'hydrogène, le zirconium engendre un hydrure où le métal occupe les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées.

- Préciser, puis situer sur un schéma, les deux types d'interstices de ce réseau susceptibles d'accueillir l'hydrogène.
- Calculer en fonction du rayon métallique  $R$ , les rayons de ces deux types d'interstice.
- Le rayon attribué à l'atome d'hydrogène étant égal à  $0,037 \text{ nm}$ , déterminer le type d'interstice compatible avec les exigences d'encombrement.  
Donnée :  $R = 160 \text{ pm}$ .
- En fait, les atomes d'hydrogène se logent dans tous les interstices de l'autre type. Dessiner la maille de cet hydrure et donner sa formule brute.
- Proposer une application possible de ces hydrures pour répondre aux besoins énergétiques.

### Ex. 12 Solution solide Ag-Au

L'argent métallique cristallise dans le réseau c.f.c. On peut envisager la formation de solutions solides d'insertion ou de substitution.

- Déterminer la valeur maximale des rayons des atomes pouvant occuper les sites octaédriques et tétraédriques admissibles dans cette structure, sans déformation.

On considère l'alliage argent-or de fraction massique  $w_{\text{Au}} = 0,1$  :

$$w_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{Au}} + m_{\text{Ag}}}.$$

- S'agit-il d'une solution solide d'insertion ou de substitution ? Justifier la réponse.
- Quelle est la valeur de la fraction molaire  $x_{\text{Au}}$  ?
- Calculer la masse volumique de cet alliage en n'admettant aucune déformation de la structure métallique de l'argent.

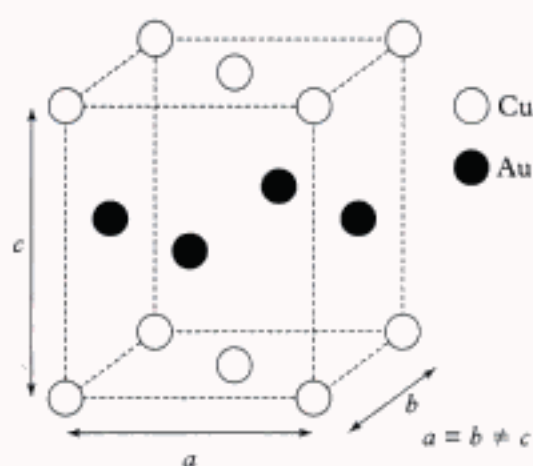
Données :  $r_{\text{Ag}} = 144 \text{ pm}$  ;  $r_{\text{Au}} = 147 \text{ pm}$  ;

$$M(\text{Ag}) = 107,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$M(\text{Au}) = 196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### Ex. 13 Étude d'un alliage cuivre-or

La maille cubique à faces centrées est représentée ci-après :



La tangence des atomes a lieu suivant les diagonales des faces du cube.

a) Quelles sont les valeurs de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  en fonction de  $r_{\text{Cu}}$  et  $r_{\text{Au}}$  ?

b) Quels sont les nombres d'atomes de cuivre et d'or dans la maille ?

c) Quelle est la fraction massique de l'or dans cet alliage ? On exprimera cette fraction en carats.

Un carat est la quantité d'or contenue dans un alliage, exprimée en vingt-quatrièmes de la masse totale.

d) Quelle est la masse volumique de cet alliage ?

Données :  $r_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$  ;  $r_{\text{Au}} = 147 \text{ pm}$  ;

$M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$M(\text{Au}) = 196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Ex. 14 Alliage fer-titane

On peut envisager de stocker le dihydrogène sous différentes formes : à l'état gazeux sous pression, à l'état

liquide à basse température, à l'état condensé sous forme d'hydruure ionique.

On se propose ici d'étudier l'une de ces méthodes : l'absorption du dihydrogène par le composé intermétallique FeTi.

Cet alliage FeTi a une structure cubique simple : la maille élémentaire est cubique et comporte un atome de fer à chaque sommet du cube et un atome de titane au centre du cube.

a) Représenter cette maille élémentaire.

Dans les composés intermétalliques FeTi, seuls les sites octaédriques formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène.

b) Représenter, à l'aide d'une maille cubique simple d'atomes de titane, les positions des atomes de fer et des sites octaédriques susceptibles d'accueillir des atomes d'hydrogène.

c) En déduire la formule stœchiométrique de l'hydruure contenant le maximum théorique d'hydrogène.

d) En réalité, l'absorption maximale d'hydrogène correspond à l'hydruure de formule  $\text{FeTiH}_{1,9}$ .

En admettant que la maille reste encore cubique, calculer la capacité volumique d'absorption d'hydrogène par l'hydruure FeTi.

On exprimera cette capacité en  $\text{kg}$  d'hydrogène par  $\text{m}^3$  d'hydruure.

Données numériques :

masses atomiques en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :

$\text{H} = 1,008$  ;  $\text{Fe} = 55,84$  ;  $\text{Ti} = 47,90$  ;

arête de la maille cubique de cet hydruure :

$a = 2,98 \times 10^{-10} \text{ m}$ .

## Indications

### Ex. 3

Positionner sur des schémas clairs les sites O et T, puis par des conditions de tangence, déterminer  $r_{\text{T}}$  et  $r_{\text{O}}$ .

### Ex. 4

Dans le système de vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , quelles sont les coordonnées du centre de gravité d'un triangle de base ?

### Ex. 11

Prendre les résultats de l'exercice 1.

### Ex. 12

c) Passer de la fraction massique :

$w_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{Au}} + m_{\text{Ag}}}$  à la fraction molaire :

$x_{\text{Au}} = \frac{n_{\text{Au}}}{n_{\text{Au}} + n_{\text{Ag}}}$ .

On dispose des relations :

$m_{\text{Au}} = n_{\text{Au}} M_{\text{Au}}$   
et

$m_{\text{Ag}} = n_{\text{Ag}} M_{\text{Ag}}$ ,

sans oublier le nombre d'atomes dans la maille.

# Solutions des exercices

## Q.C.M.

### Exercice 1



Par définition, la masse volumique est égale au rapport de la masse des atomes contenus dans la maille au volume de la maille :  $\rho = \frac{m}{V}$ . Attention aux unités :  $\rho$  est en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  et la masse molaire  $M$  est en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Système c.f.c., 4 atomes par maille,  $\rho = 4 \times \frac{M_{\text{Au}}}{N_A} \times \frac{1}{a^3}$ .

Les atomes d'or sont tangents suivant la diagonale d'une face de longueur  $a\sqrt{2}$ . Il y a 3 nœuds sur cette diagonale dont 2 partagés avec d'autres mailles.

D'où  $a\sqrt{2} = 4r_{\text{Au}} \Rightarrow 2\sqrt{2}a^3 = 64r_{\text{Au}}^3$ .

$$r_{\text{Au}} = \left( \frac{4M_{\text{Au}} \cdot \sqrt{2}}{N_A \cdot 32 \cdot \rho} \right)^{1/3} = \left( \frac{4 \times 196,97 \cdot 10^{-3} \times \sqrt{2}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 32 \times 19\,282} \right)^{1/3}.$$

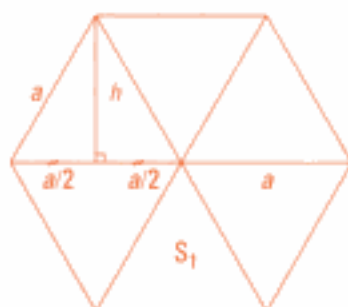
**Bonne réponse : c)**  $r_{\text{Au}} = 144 \text{ pm}$ .

### Exercice 2

Il faut d'abord calculer le volume du prisme droit à base hexagonale. Il est égal au produit de la surface de base par la hauteur  $c$  :  $V = S \times c$ .



Calcul de la surface de la base hexagonale :



$$S = 6 \times S_1 = 6 \times a \times \frac{h}{2} \quad \text{avec} \quad h = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$S = 6 \times a \times a \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{1}{2} = 3a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} \quad \text{d'où} \quad V = \frac{3}{2} a^2 c \sqrt{3}.$$

Il y a 6 atomes par maille h.c., d'où :

$$\rho = 6 \times \frac{M_{\text{Zn}}}{N_A} \times \frac{2}{3a^2 c \sqrt{3}} = \frac{6 \times 65,38 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \times \frac{2}{3\sqrt{3} \times (266,5)^2 \times 494,7 \cdot 10^{-36}}.$$

**Bonne réponse : b)**  $r_{\text{Zn}} = 7\,138 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

## Exercices de niveau 1

### Exercice 3

#### a) Site tétraédrique T

Le tétraèdre régulier ABCD est tel que :

$AC = 2R = \frac{a}{2} \sqrt{2}$  : les atomes A, B, C, D sont en contact.

Le site T est au centre du cube.



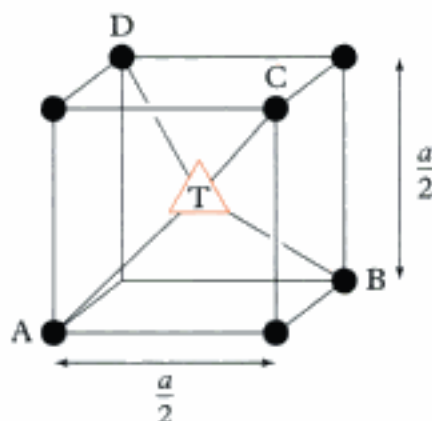
Dans un cube de côté  $d$ , les diagonales du cube ont une longueur égale à  $d\sqrt{3}$  et les diagonales des faces du cube ont une longueur égale à  $d\sqrt{2}$ .

Selon la diagonale principale du petit cube :

$$\frac{a}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} = R + r_T ;$$

$$\text{de plus } \frac{a}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{2R}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{3}}{2} = R \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}.$$

$$\text{D'où : } r_T = R \left( \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right).$$



#### b) Site octaédrique O

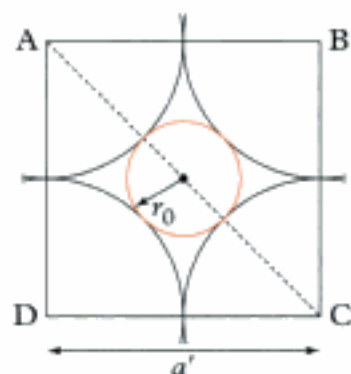
Les quatre atomes ABCD forment un carré de côté  $a' = 2R$ .

Sur la diagonale du carré de longueur  $a' \sqrt{2}$ , on trouve le site octaédrique et deux rayons atomiques :

$$a' \sqrt{2} = 2r_O + 2R ;$$

$$\text{de plus } a' \sqrt{2} = 2R \sqrt{2}.$$

$$\text{D'où : } r_O = R(\sqrt{2} - 1).$$



### Exercice 4

Le point G est la projection sur le plan A de la boule H contenue dans le plan B.

G est le centre de gravité du triangle équilatéral ABC :

$$CG = \frac{2}{3} CI.$$

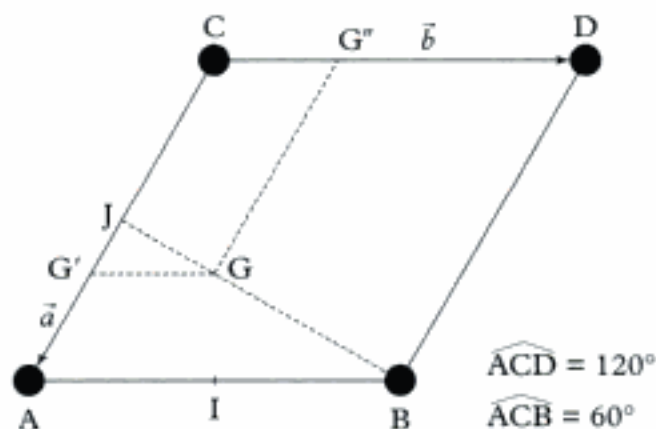
Les triangles CGG' et CIA sont semblables :

$$\frac{CG}{CI} = \frac{CG'}{CA} = \frac{2}{3} \quad \text{donc} \quad CG' = \frac{2}{3} CA,$$

(GG'') est parallèle à (BD) et  $JG = \frac{1}{3} JB$

$$\text{donc : } CG'' = \frac{1}{3} CD.$$

$$\text{D'où : } \overrightarrow{CG} = \frac{2}{3} \vec{a} + \frac{1}{3} \vec{b}.$$



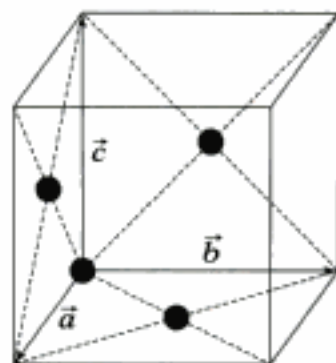


## Exercice 5

Il faut connaître un sommet et les trois vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ . Mais ce n'est pas suffisant car cela ne permet de retrouver que les atomes du plan de base.

Pour retrouver tous les centres de faces, il faut aussi se donner les centres des trois faces qui aboutissent au sommet choisi.

À l'aide de ces quatre atomes et des 3 vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , on peut retrouver toute la structure.



## Exercice 6

- a)  Dans un empilement cubique centré, les atomes sont en contact suivant la diagonale principale du cube.

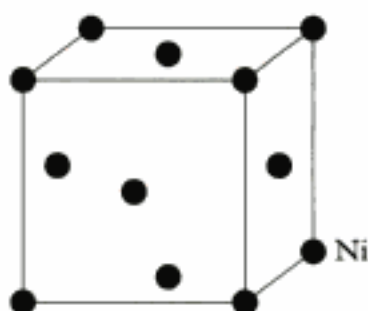
$$4R = a\sqrt{3} \quad \text{soit} \quad a = \frac{4}{\sqrt{3}} R \approx 2,31R.$$

Conséquence : les atomes ne se touchent pas suivant l'arête du cube.

- b) Application numérique :  $a_{La} \approx 2,31 \times 184 \approx 425 \text{ pm}$ .

## Exercice 7

- a) Schéma de la maille conventionnelle.  
Seuls sont représentés les atomes vus par l'observateur.

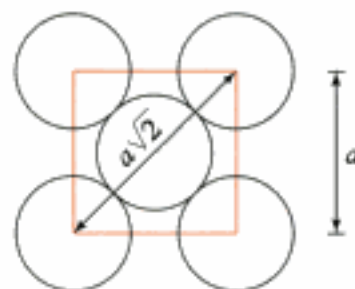


- b) La coordinnence d'un atome dans une structure cristalline correspond au nombre de ses voisins les plus proches.  
Dans un empilement c.f.c., la coordinnence est de 12.  
Il s'agit de la coordinnence maximale entre atomes de même nature.

- c) Schéma d'une face du cube élémentaire.  
On remarque que les atomes sont **tangents suivant la diagonale** d'une face et non suivant l'arête.

- d) La diagonale d'une face a comme longueur  $a\sqrt{2}$ , elle contient quatre rayons atomiques, d'où :

$$4r = a\sqrt{2} \quad \text{d'où} \quad r = \frac{a\sqrt{2}}{4}.$$



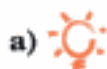
- e) Huit atomes aux sommets, chacun étant commun à huit cubes, donc comptant pour  $\frac{1}{8}$ , soit  $8 \times \frac{1}{8} = 1$  atome en propre.

Six atomes au centre des faces, chacun étant commun à deux cubes, donc comptant pour  $\frac{1}{2}$ , soit  $6 \times \frac{1}{2} = 3$  atomes en propre.

---



onsidérée.



ngents entre eux.

- t deux plans A-A

- nnée de la masse

- un atome au centre

Dans une maille usuelle c.c., il y a :  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$  atomes en propre à une maille.

$$\text{Compacité} = \frac{\text{volume des atomes}}{\text{volume de la maille}}.$$

$$\epsilon = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{8}{3} \frac{\pi r^3 (\sqrt{3})^3}{4^3 r^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 0,68.$$

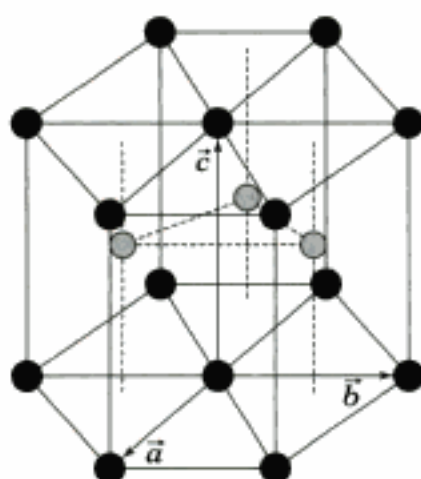
$$r = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 143,8 \text{ pm}.$$

$$\rho(\text{Ti}_\beta) = \frac{2 \times 47,88 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (332 \cdot 10^{-12})^3} = 4\,347 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

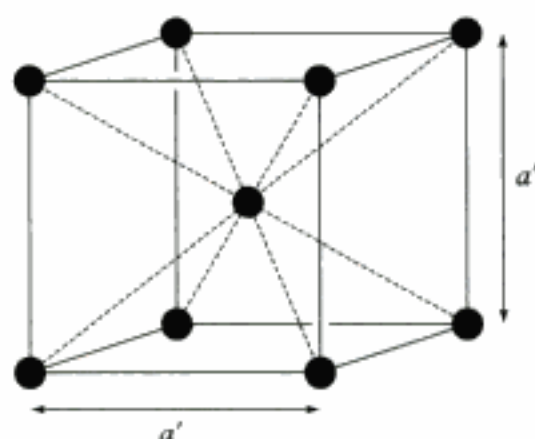
Le titane  $\beta$  (c.c.) est moins dense que le titane  $\alpha$  (h.c.).

### Exercice 9

a)



Maille conventionnelle  
hexagonale compacte



Maille conventionnelle  
cubique centrée

Maille h.c. : l'hexagone de base a comme côté :  $a = 2R(Zr_\alpha)$ .

Maille c.c. : le cube de la maille usuelle a comme côté  $a'$  tel que  $a'\sqrt{3} = 4R(Zr_\beta)$ .

b)

	Maille h.c.	Maille c.c.
Nombre d'atomes par maille	$12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$	$1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$
Coordinnence	12	8
Compacité	0,74	0,68

c) Maille h.c. :  $a = 2R$  donc  $R = 0,1615 \text{ nm}$ .

$$c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}} = 4R \sqrt{\frac{2}{3}}; \quad R = 0,1577 \text{ nm}.$$

Il s'agit d'un **crystal réel** dans lequel les atomes métalliques ne peuvent être considérés comme des sphères, mais comme des ellipsoïdes de révolution.

On peut prendre la valeur moyenne  $R(Zr_\alpha) = 0,16 \text{ nm}$  comme valeur raisonnable du rayon de l'atome de zirconium.

d)  $\rho(Zr_\alpha) = \frac{6M(Zr_\alpha)}{V}$  avec  $V = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c$ .

$$\rho(\text{Zr}_\alpha) = \frac{6 \times 91,22 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \times \frac{2}{3\sqrt{3}(0,323 \cdot 10^{-9})^2 \times (0,515 \cdot 10^{-9})},$$

$$\rho(\text{Zr}_\alpha) = 6\,513 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

## Exercice 10

1. a) Dans un réseau cubique centré, chaque atome est tangent à huit autres atomes.

b) Coupe de la maille conventionnelle par le plan (1, 1, 0).

Ce plan passe par la diagonale d'une face et contient deux atomes placés sur une diagonale principale.

c) La tangence des atomes suivant la diagonale principale du cube entraîne :

$$a\sqrt{3} = 4r(\text{Fe}_\alpha).$$

d)  $\rho_\alpha = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A} \times \frac{1}{V}$ , avec  $V = a^3 = \frac{64}{3\sqrt{3}} r^3$ .

$$\rho_\alpha = \frac{2 \times 55,85 \cdot 10^{-3} \times 3\sqrt{3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 64(126 \cdot 10^{-12})^3}.$$

$$\rho_\alpha = 7\,530 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

2. a) Dans un réseau c.f.c., chaque atome est tangent à douze autres atomes.

b) Coupe de la maille conventionnelle par le plan (1, 0, 0).

Ce plan est une face du cube.

c) Les atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face, donc :

$$4r(\text{Fe}_\gamma) = a'\sqrt{2}.$$

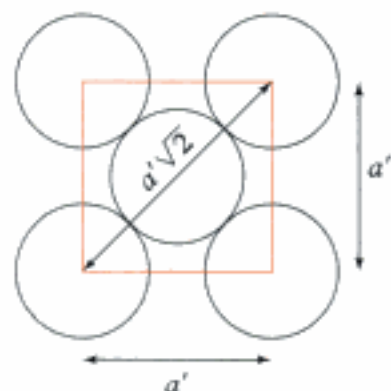
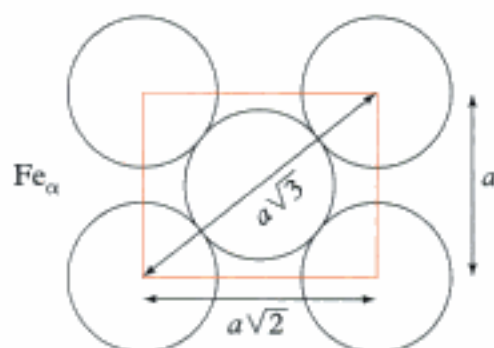
d) Il y a quatre atomes appartenant en propre à une maille c.f.c.,

$$\text{donc : } \rho_\gamma = \frac{4 \times 55,85 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (365 \cdot 10^{-12})^3};$$

$$\rho_\gamma = 7\,631 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

e)  $r(\text{Fe}_\gamma) = 365 \cdot 10^{-12} \times \frac{\sqrt{2}}{4} = 129 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 129 \text{ pm}.$

Le rayon atomique d'un métal, et du fer en particulier, **dépend de sa coordinence** : il augmente légèrement (2 %) quand la coordinence passe de huit à douze.



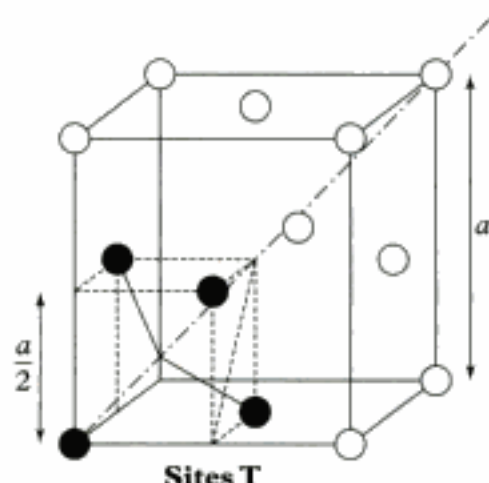
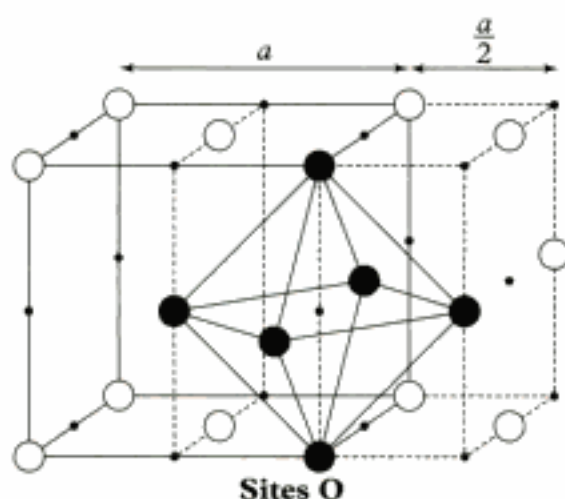
Il faut bien connaître les conditions de contact pour chaque type d'empilement.

## Exercices de niveau 2

### Exercice 11

- a) Sites octaédriques : au centre du cube et au milieu de chaque arête.  
 Sites tétraédriques : au centre de chaque cube d'arête  $\frac{a}{2}$ .





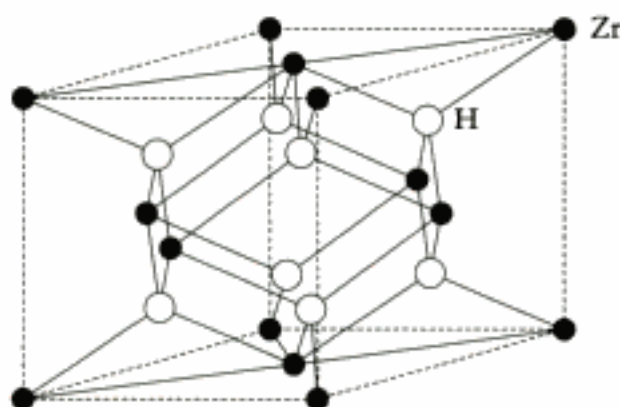
b) Voir exercice 3.

$$r_O = R(\sqrt{2} - 1) ; \quad r_T = R\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right), \quad \text{soit} \quad r_O = 0,414R \quad \text{et} \quad r_T = 0,225R.$$

c) Avec  $R = 0,16 \text{ nm}$  ; on obtient :  $r_O = 0,066 \text{ nm}$  et  $r_T = 0,036 \text{ nm}$ .

L'atome d'hydrogène peut se loger sans problème dans les **sites octaédriques** mais ne peut pas se loger dans les sites tétraédriques.

d) H occupe un site tétraédrique : il y a huit sites T par maille et quatre atomes de zirconium par maille.



La **formule brute** de l'hydrure est donc



e) **Stockage de l'hydrogène** sous forme d'hydrure métallique.

## Exercice 12

a) Voir l'exercice 3 :  $r_O = r_{\text{Ag}}(\sqrt{2} - 1) = 59,6 \text{ pm}$  et  $r_T = r_{\text{Ag}}\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) = 32,4 \text{ pm}$ .

b) Les rayons atomiques de l'argent et de l'or étant très voisins, on ne peut envisager la formation de solution solide d'insertion, mais uniquement de solution solide de **substitution**, les atomes d'or remplaçant, au hasard, les atomes d'argent dans le réseau cristallin.

$$\text{c) } x_{\text{Au}} = \frac{n_{\text{Au}}}{n_{\text{Au}} + n_{\text{Ag}}} \quad \text{et} \quad w_{\text{Au}} = \frac{n_{\text{Au}} M_{\text{Au}}}{n_{\text{Au}} M_{\text{Au}} + n_{\text{Ag}} M_{\text{Ag}}}.$$

Dans une maille c.f.c., il y a quatre atomes en propre par maille usuelle. On peut donc ajouter :  $n_{\text{Au}} + n_{\text{Ag}} = 4$ .

La résolution de ce système fournit :  $\begin{cases} n_{\text{Ag}} = 3,77 \text{ mol} \\ n_{\text{Au}} = 0,23 \text{ mol} \end{cases}$

D'où :  $x_{\text{Au}} = 0,0575$ .

d) Volume de la maille usuelle :  $V = a^3$  avec  $4r_{\text{Ag}} = a\sqrt{2}$ .

D'où :  $V = \left(\frac{4}{\sqrt{2}} r_{\text{Ag}}\right)^3 = 6,756 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ .

Masse des atomes contenus dans la maille :

$$m = \frac{3,77 \times 107,87 \cdot 10^{-3} + 0,23 \times 196,97 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 7,508 \cdot 10^{-25} \text{ kg}.$$

D'où :  $\rho = \frac{m}{V} = 11\,112 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

### Exercice 13

a) Face intérieure :  $a\sqrt{2} = b\sqrt{2} = 4r_{\text{Cu}}$ .

Face latérale :  $2r_{\text{Au}} + 2r_{\text{Cu}} = (c^2 + a^2)^{1/2}$ .

$$a = b = \frac{4r_{\text{Cu}}}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad c = (4r_{\text{Au}}^2 - 4r_{\text{Cu}}^2 + 8r_{\text{Au}}r_{\text{Cu}})^{1/2}.$$

Application numérique :  $a = b = 362 \text{ pm}$  ;  $c = 414 \text{ pm}$ .

b) Nombre d'atomes de cuivre :  $8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$ .

$\uparrow$                        $\uparrow$   
 sommets          centres des faces

On a donc un **alliage  $\text{Au}_2\text{Cu}_2$** .

c)  $w_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{Au}} + m_{\text{Cu}}} = \frac{2 \times 196,97}{2 \times 196,97 + 2 \times 63,55} = 0,756$ .

Dans 24 g d'alliage, il y a 18,1 g d'or pur. On a donc obtenu de l'or à **18 carats**.

d) Masse des atomes contenus dans la maille :

$$m = \frac{2 \times (196,97 + 63,55) \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 8,655 \cdot 10^{-25} \text{ kg}.$$

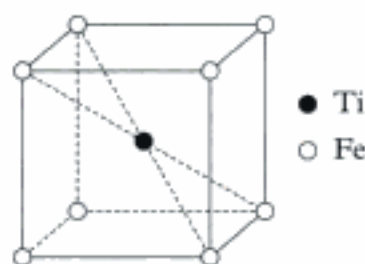
Volume de la maille :  $V = abc = a^2c$ .

$$V = (362 \cdot 10^{-12})^2 \times (414 \cdot 10^{-12}) = 5,425 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3.$$

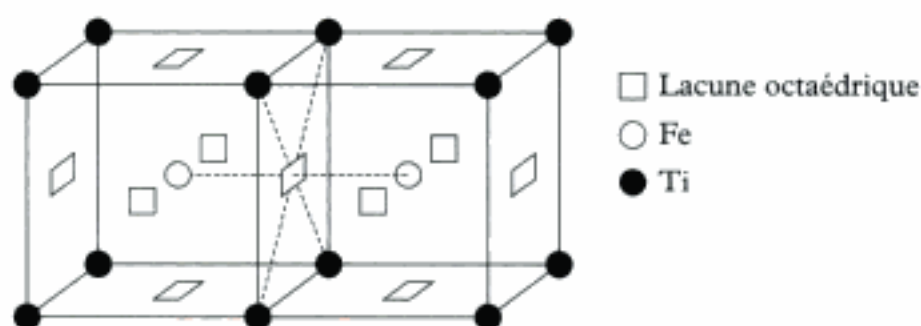
D'où :  $\rho = 15\,953 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

### Exercice 14

a) Maille élémentaire Fe-Ti :



b)



c) Il y a autant de sites « octaédriques » que de faces à un cube, c'est-à-dire six, mais chaque site est commun à deux cubes. Il y a donc 3H en propre dans une maille.

**Formule stœchiométrique de l'hydrure :  $\text{FeTiH}_3$ .**

d) La maille de volume  $V$  absorbe  $\frac{1,9 \times 1,008 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}}$  kg d'hydrogène.

Capacité volumique d'absorption :

$$\frac{1,9 \times 1,008 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (2,98 \cdot 10^{-10})^3} = 120,2 \text{ kg d'hydrogène par m}^3 \text{ d'hydrure.}$$

Hidden page



## A. Généralités

1. Cette valeur de la différence d'électronégativité égale à 2 n'est pas le critère d'une liaison ionique. Il s'agit seulement d'une constatation effectuée sur un certain nombre de couples : élément fortement électronégatif, élément faiblement électronégatif. Rappel de l'électronégativité de quelques éléments :

Li	1,0	F	4,0
Na	0,9	Cl	3,2
K	0,8	Br	2,8
Rb	0,8	O	3,5
Cs	0,7	S	2,5
Mg	1,2		
Ca	1,0		
Al	1,5		

2. Liaison ionique :  
de 200 à 500 kJ · mol<sup>-1</sup> .  
Liaison métallique :  
de 100 à 800 kJ · mol<sup>-1</sup> .  
Liaison hydrogène :  
de 5 à 40 kJ · mol<sup>-1</sup> .

Le cristal ionique parfait est constitué par la répétition triplement périodique d'un motif toujours identique formé d'ions, la stabilité de l'édifice étant assurée par des liaisons ioniques.

### A.1. La liaison ionique

#### A.1.1 – Introduction

Lorsque la différence d'électronégativité de deux atomes liés par covalence augmente, il apparaît sur l'atome le plus électronégatif une charge partielle  $-\delta$  (avec  $|\delta| < e$ ), et sur l'autre atome une charge partielle  $+\delta$ , ceci étant la conséquence de la plus grande probabilité de présence du doublet de liaison du côté de l'atome le plus électronégatif.

On peut considérer que la séparation de charges  $+e$ ,  $-e$  apparaît lorsque la différence d'électronégativité est supérieure ou égale à 2<sup>1</sup>.

A—A	$\Delta\chi = 0$	Liaison de covalence
$A^{+\delta}-B^{-\delta}$	$\chi_B - \chi_A < 2$	Liaison de covalence polarisée
$A^+ \quad B^-$	$\chi_B - \chi_A \geq 2$	Formation d'ions (liaison ionique <sup>2</sup> )

#### A.1.2 – Faits expérimentaux

- Un solide ionique n'est pas conducteur de l'électricité.
  - À l'état liquide, on peut réaliser une électrolyse : les ions contenus dans le liquide proviennent simplement de la destruction thermique du réseau cristallin.
  - William Bragg démontre en 1915, à partir de l'étude de la diffraction des rayons X par un cristal de chlorure de sodium, que celui-ci est un assemblage régulier d'ions  $Na^+$  et d'ions  $Cl^-$ .
- Conclusion : les cristaux ioniques sont formés par des ions.
- L'étude des **diagrammes de densité électronique** réalisés à l'aide des rayons X montre qu'il y a pratiquement transfert d'un ou plusieurs électrons de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif. Nous proposons sur la **figure 1** un tel diagramme pour le chlorure de sodium.

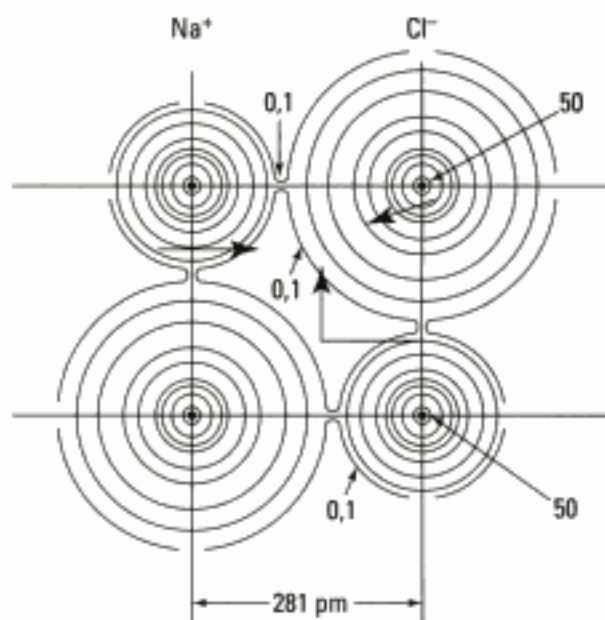


Fig. 1 – Carte de densité électronique pour NaCl(s) .

La figure donne les densités électroniques en  $\text{\AA}^{-3}$  autour de chaque noyau. Par intégration, on trouve 10,05 électrons autour du noyau de sodium et 17,75 électrons autour du noyau de chlore.

Cela est en accord avec les valeurs théoriques de 10 électrons pour  $\text{Na}^+$  et 18 électrons pour  $\text{Cl}^-$ , ce qui montre que le cristal est formé d'ions.

### A.1.3 – Stabilité d'un cristal ionique

Chaque ion crée à son voisinage un champ électrostatique, proportionnel à sa charge, il est entouré par des **ions de signes opposés**.

Dans un cristal, **des ions de même signe ne se touchent pas**.

#### Propriété 1

Les interactions électrostatiques attractives entre ions de signes opposés et répulsives entre ions de même charge sont responsables de la stabilité d'un cristal ionique.

1. Températures de fusion en  $^{\circ}\text{C}$  de quelques solides ioniques :

LiCl	605	NaCl	801
MgCl <sub>2</sub>	714	MgO	2 852
CaO	2 614	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 015

Le caractère ionique d'un cristal se manifeste par des températures de fusion élevées<sup>1</sup>.

### A.2. Les rayons ioniques

On assimile, en première approximation, un ion à une sphère de rayon  $r$ . Les rayons de ces sphères sont déterminés par les diagrammes de densité électronique des cristaux qui les contiennent (fig. 1).

On constate expérimentalement que le rayon ionique dépend de la nature et du nombre de ses voisins les plus proches.

Les valeurs tabulées (tableau 1) sont relatives à une coordinence de 6.

Un certain nombre de méthodes sont utilisées pour déterminer les rayons ioniques individuels à partir de leur somme.

La plus simple est basée par exemple sur le fait que pour le cristal de LiI ayant le plus gros anion  $\text{I}^-$  et le petit cation  $\text{Li}^+$ , les ions  $\text{I}^-$  se touchent (figure 2), ce qui permet de déterminer  $r(\text{I}^-)$  puis ensuite, de proche en proche, les rayons des autres ions.

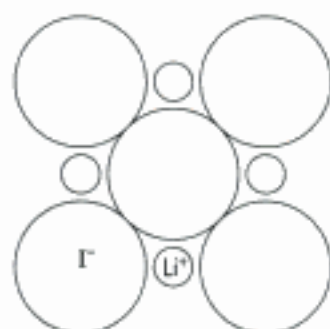


Fig. 2 – Face de la maille c.f.c. de LiI.

Charge de l'ion	-3	-2	-1	+1	+2	+3	+4
isoélectroniques d'un gaz rare			H 208	Li 60	Be 31		
	N 171	O 140	F 136	Na 95	Mg 65	Al 50	Si 41
	P 212	S 184	Cl 181	K 133	Ca 99	Sc 81	Ti 68
		Se 198	Br 195	Rb 148	Sr 113	Y 93	Zr 80
		Te 221	I 216	Cs 169	Ba 135		
Autres ions	Zn <sup>2+</sup> 74	Cd <sup>2+</sup> 97	Ti <sup>3+</sup> 76	Pb <sup>2+</sup> 121	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 148	OH <sup>-</sup> 153	SH <sup>-</sup> 199
	Ag <sup>+</sup> 126	Au <sup>+</sup> 137	Hg <sup>2+</sup> 110	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 258	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 178	CN <sup>-</sup> 191	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 240

Tableau 1 – Compilation des rayons ioniques en pm par Pauling (1960).

## B. Empilements dans les cristaux ioniques

### B.1. Structure dérivée du réseau cubique simple : structure type CsCl

1. Nous avons choisi de décrire ce réseau à partir d'un empilement d'anions  $\text{Cl}^-$  ( $r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$ ). On aurait pu choisir un empilement cubique simple (primitif P) de cations ( $r_{\text{Cs}^+} = 169 \text{ pm}$ ).

En fait, les deux réseaux se déduisent l'un de l'autre par une translation de vecteur

$$\vec{T} = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}$$

avec

$$|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}| = a :$$

arête de la maille.

Les anions forment un réseau cubique simple : huit ions  $\text{Cl}^-$  aux sommets d'un cube, un ion  $\text{Cs}^+$  est placé au centre du cube<sup>1</sup>.

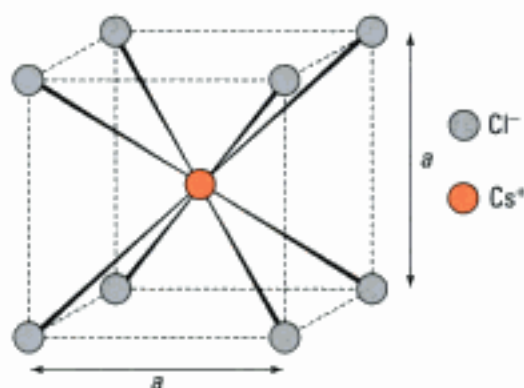


Fig. 3a – Structure type CsCl.

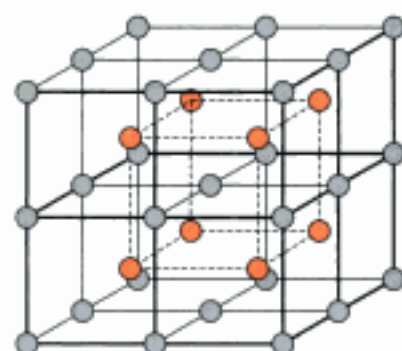


Fig. 3b – Assemblage de huit cubes pour montrer la coordinence 8-8 des anions et des cations.

2. Autres composés cristallisant dans cette structure :

TlCl, TlBr, CsBr, CsI.

#### B.1.1 – Coordinence 8-8

Comme le montre la figure 3b, un ion césium est entouré par huit ions chlorure et réciproquement, un ion chlorure est entouré par huit ions césium.

Il n'y a pas tangence des ions suivant une arête de la maille. En revanche, les ions de signes contraires sont tangents suivant la diagonale principale du cube :

$$2r_A + 2r_C = a\sqrt{3}.$$

#### B.1.2 – Nombre d'unités formulaires par maille

Un ion  $\text{Cs}^+$  et huit ions  $\text{Cl}^-$  comptant chacun pour un huitième,  $8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ Cl}^-$ .

##### Propriété 2

Dans une maille type CsCl, il y a 1 CsCl par maille.

#### Application 1 Le bromure d'ammonium

À température ambiante, le bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$  possède une masse volumique de  $2\,429 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Connaissant le rayon de l'ion bromure,  $r(\text{Br}^-) = 195 \text{ pm}$ , en déduire une valeur raisonnable du rayon de l'ion ammonium.

On donne  $M(\text{NH}_4\text{Br}) = 97,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Solution

$\text{NH}_4\text{Br}$  est du type CsCl, il y a donc 1 unité formulaire CsCl par maille cubique et

$$m = \frac{M(\text{NH}_4\text{Br})}{N_A}, \text{ le volume } V \text{ de la maille est égal à } a^3.$$

$$\rho = \frac{m}{a^3} \Rightarrow a = \left(\frac{m}{\rho}\right)^{1/3}; \text{ de plus, } r(\text{NH}_4^+) + r(\text{Br}^-) = a \frac{\sqrt{3}}{2}; \text{ soit : } r(\text{NH}_4^+) = a \frac{\sqrt{3}}{2} - r(\text{Br}^-).$$

$$\text{Application numérique : } a = \left(\frac{97,9 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 2\,429}\right)^{1/3} = 406 \text{ pm et } r(\text{NH}_4^+) = 157 \text{ pm}.$$



## B.2. Structures dérivées du réseau cubique à faces centrées : types NaCl et ZnS

### B.2.1 – Structure type NaCl

1. Les cations  $\text{Na}^+$  se placent dans les sites octaédriques de la structure c.f.c. formée par les ions  $\text{Cl}^-$ .

Les ions chlorure forment un réseau cubique à faces centrées : huit ions  $\text{Cl}^-$  aux sommets du cube, six ions  $\text{Cl}^-$  aux centres des faces, **les ions  $\text{Na}^+$  occupent toutes les lacunes octaédriques**, c'est-à-dire le milieu des arêtes et le centre du cube<sup>1</sup>.

#### • Coordination 6-6

Chaque ion  $\text{Na}^+$  est entouré par six ions  $\text{Cl}^-$ , chaque ion  $\text{Cl}^-$  est entouré par six ions  $\text{Na}^+$ .

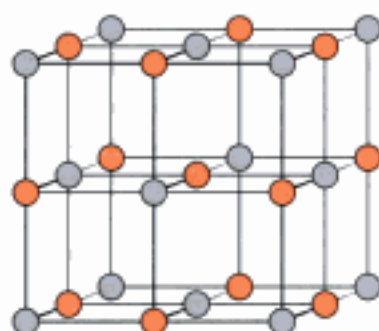


Fig. 4a – Structure type NaCl.<sup>2</sup>

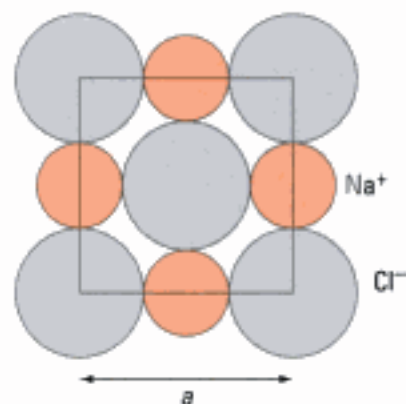


Fig. 4b – Vue en coupe d'une face du cube.

$r_{\text{Na}^+} = 95 \text{ pm}$  et  $r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$ .

Comme le montre la figure 4b les ions  $\text{Cl}^-$  ne sont pas tangents suivant la diagonale d'une face ; en revanche, **les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont tangents suivant l'arête du cube** :

$$2(r_{\text{A}} + r_{\text{C}}) = a.$$

#### • Nombre d'unités formulaires par maille

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ions } \text{Cl}^- : 8 \text{ aux sommets soit } 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ \quad \quad \quad 6 \text{ aux centres des faces soit } 6 \times \frac{1}{2} = 3 \end{array} \right\} 4 \text{ ions } \text{Cl}^-$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ions } \text{Na}^+ : 12 \text{ au milieu des arêtes soit } 12 \times \frac{1}{4} = 3 \\ \quad \quad \quad 1 \text{ au centre du cube} \end{array} \right\} 4 \text{ ions } \text{Na}^+$$

#### Propriété 3

Dans une maille type NaCl, il y a 4 NaCl par maille.

3. Les cations  $\text{Zn}^{2+}$  se placent dans la moitié des sites tétraédriques de la structure c.f.c. formée par les ions  $\text{S}^{2-}$ .

### B.2.2 – Structure type ZnS (blende)

Les anions sulfure  $\text{S}^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées : huit anions  $\text{S}^{2-}$  aux sommets du cube, six anions  $\text{S}^{2-}$  aux centres des faces, **les cations  $\text{Zn}^{2+}$  occupent la moitié des sites tétraédriques** (fig. 5a)<sup>3</sup>.



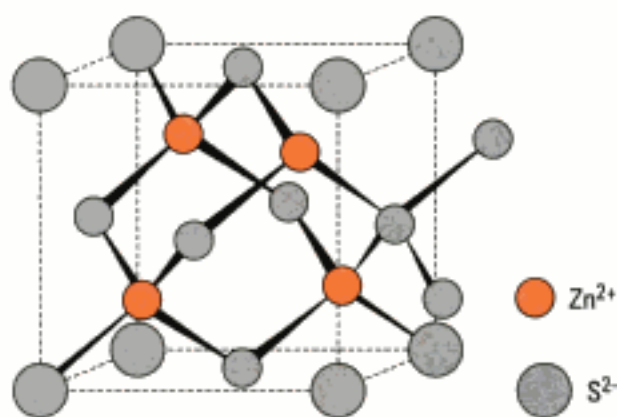


Fig. 5a – Structure type ZnS.<sup>1</sup>

$r_{\text{Zn}^{2+}} = 74 \text{ pm}$  et  $r_{\text{S}^{2-}} = 184 \text{ pm}$ .

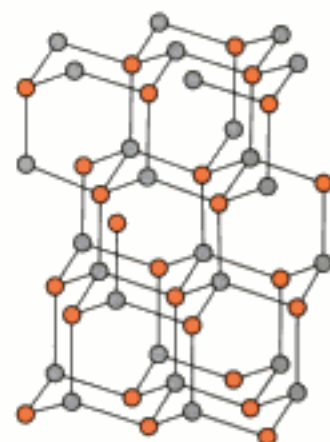


Fig. 5b – Structure spatiale mettant en évidence la coordinence 4-4.

1. Autres composés cristallisant dans cette structure : ZnSe, ZnTe ; CdS, CdSe et CdTe ; HgS, HgSe et HgTe ; BeS, BeSe, et BeTe ; AgI, MnS et SiC.

#### • Coordinence 4-4

Chaque ion  $\text{Zn}^{2+}$  est tangent à quatre ions  $\text{S}^{2-}$  et chaque ion  $\text{S}^{2-}$  est tangent à quatre ions  $\text{Zn}^{2+}$  (fig. 5b). Les ions  $\text{S}^{2-}$  ne sont pas tangents suivant la diagonale d'une face. En revanche, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{S}^{2-}$  sont tangents suivant la diagonale principale du cube, ils en occupent le quart :

$$r(\text{Zn}^{2+}) + r(\text{S}^{2-}) = a \frac{\sqrt{3}}{4}.$$

#### • Nombre d'unités formulaires par maille

Ions  $\text{Zn}^{2+}$  : 4 dans les lacunes tétraédriques. Ions  $\text{S}^{2-}$  :  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ .

#### Propriété 4

Dans une maille type ZnS, il y a 4 ZnS par maille.

### Application 2 Le sulfure de cadmium

Le sulfure de cadmium CdS cristallise suivant le type ZnS (blende).

a) Déterminer le nombre d'unités formulaires par maille cubique usuelle connaissant l'arête  $a$  de maille,  $a = 583,3 \text{ pm}$ , et la masse volumique  $\rho = 4\,835 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (valeurs expérimentales).

On donne :  $M(\text{CdS}) = 144,47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$ .

b) Quelle est la compacité du système (rapport du volume des ions à celui de la maille) ?

#### Solution

a)  $\rho = \frac{nM(\text{CdS})}{N_A V}$  avec  $n$  : nombre d'unités formulaires de CdS par maille.

$$\text{Or, } V = a^3, \text{ d'où : } n = \frac{\rho N_A a^3}{M(\text{CdS})} = \frac{4\,835 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times (583,3 \cdot 10^{-12})^3}{144,47 \cdot 10^{-3}} = 3,998.$$

Il y a 4 CdS par maille.

b) Il faut d'abord estimer la valeur du rayon ionique de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$ . Dans une structure type blende :  $r(\text{Cd}^{2+}) + r(\text{S}^{2-}) = a \frac{\sqrt{3}}{4}$ , d'où  $r(\text{Cd}^{2+}) = 583,3 \times \frac{\sqrt{3}}{4} - 184 = 68,6 \text{ pm}$ .

$$\epsilon = \frac{\text{Volume des ions}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{4 \left( \frac{4}{3} \pi (68,6^3 + 184^3) \right)}{583,3^3} = 0,553.$$

## C. Cristaux covalents

Les atomes, **liés par covalence**, forment une macromolécule mono- ou bi- ou tridimensionnelle.

### C.1. Macromolécule bidimensionnelle : le graphite

• Son réseau est constitué par des feuillets régulièrement espacés et décalés ; on obtient une **structure lamellaire** (fig. 6) :

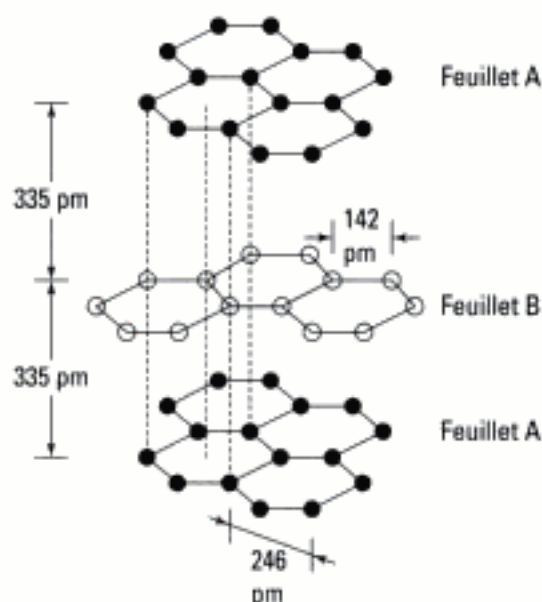


Fig. 6 – Structure bidimensionnelle en feuillets du carbone graphite.

Dans un feuillet, les atomes de carbone de type  $AX_3$  se placent aux sommets d'hexagones réguliers de côté 142 pm.

Trois seulement des carbones d'un cycle d'un plan se projettent sur les carbones d'un plan suivant, les trois autres se projettent au centre de l'hexagone.

• Il existe deux variétés de graphite :

- pour l'une, le motif se répète tous les deux plans ;
- pour l'autre, la répétition ne se produit que tous les quatre plans.

La cohésion des plans est assurée par des interactions de Van der Waals.<sup>1</sup>

• Ces plans peuvent glisser les uns sur les autres (propriétés lubrifiantes).

Le graphite conduit l'électricité (électrodes) et la chaleur parallèlement au plan des feuillets.

### C.2. Macromolécule tridimensionnelle : le diamant

Autre variété allotropique<sup>2</sup> du carbone, le diamant est essentiellement connu pour son éclat et pour sa dureté.

• Il s'agit d'un empilement d'atomes de carbone suivant un réseau cubique F, la **moitié des sites tétraédriques** étant occupée par des atomes de carbone<sup>3</sup> (fig. 7).

Cette structure, à rapprocher de celle de la blende, est très solide et fait intervenir quatre liaisons de covalence simple  $C-C$ , avec  $d(C-C) = 154 \text{ pm}$  et  $\widehat{CCC} = 109^\circ 28'$ .

1. Les interactions de Van der Waals sont des interactions électrostatiques dipôle-dipôle.

2. Les variétés allotropiques d'un corps sont ses différentes formes cristallines possibles.

3. Diamant c.f.c. + la moitié des sites T, comme la blende  $ZnS$ .

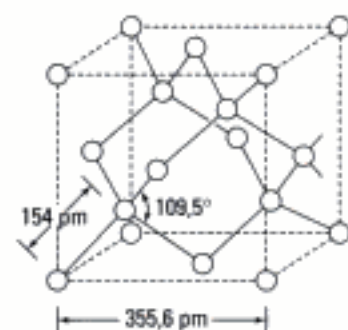


Fig. 7 – Structure type diamant. Tous les atomes de carbone de type  $AX_4$  sont liés par covalence à quatre autres atomes de carbone.

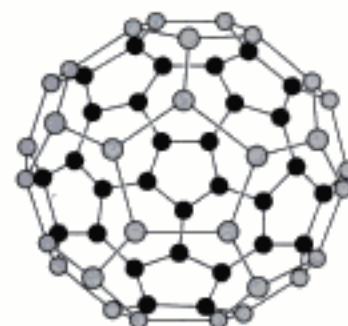


Fig. 8 – Structure d'un fullerène en  $C_{60}$ .

Nombre d'atomes de carbone par maille : 8.

- Les éléments cristallisant dans cette structure sont les éléments du groupe 14 : silicium, germanium et étain  $\alpha$  ( $T < 13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Leurs températures de fusion élevées :  $T_{\text{fus}}(\text{Si}, s) = 1\,420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{fus}}(\text{Ge}, s) = 959\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sont le reflet de l'énergie des liaisons de covalence dans le cristal.

- Le diamant fond à plus de  $3\,550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , il constitue un solide très dur, qui raye tous les autres solides.

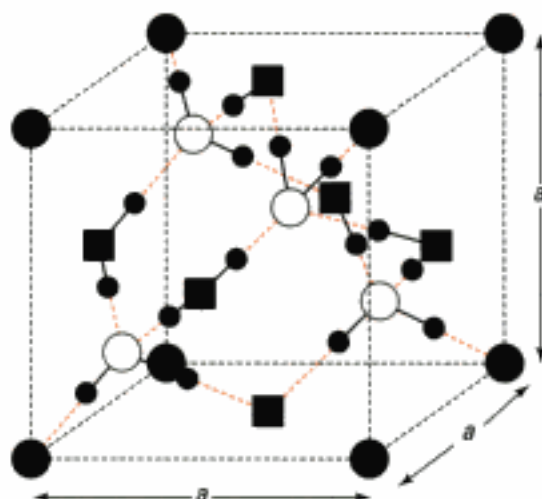
**Remarque :** Il faut signaler l'existence d'une autre structure de carbone sous forme de molécules polycycliques fermées ; les fullerènes : association de cycles à 5 et 6 atomes de carbone (fig. 8), leurs propriétés physiques et chimiques sont en train d'être découvertes.

## D. Cristaux moléculaires

Constitués par des molécules simples dans lesquelles **les atomes sont liés par covalence**, les molécules à l'état solide forment un réseau cristallin dont la stabilité est assurée par des interactions de faible énergie ou par des liaisons hydrogène intermoléculaires.

À l'intérieur de la molécule, les atomes sont liés par covalence. Les molécules sont liées par des liaisons hydrogène qui assurent la stabilité de l'édifice.

Molécule	$T_{\text{fus}}/\text{K}$	Structure du solide
HF	190	Chaînes en zig-zag
H <sub>2</sub> O	273,15	La structure dépend des conditions expérimentales ; il existe onze types de glace.
NH <sub>3</sub>	195,5	Cubique déformée



**Figure 9** – Structure d'un type de glace III. Les atomes d'oxygène occupent les mêmes sites que les atomes de carbone dans le diamant.

Sur la figure 9, on distingue trois types d'atomes d'oxygène :

- : atome d'hydrogène.
- : atome d'oxygène occupant les sommets d'une maille cubique.
- : atome d'oxygène occupant les centres des faces.
- : atome d'oxygène au centre d'une lacune tétraédrique ; la moitié des sites tétraédrique est occupée.

Dans ce type de glace, chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre dont les 4 sommets sont des atomes d'oxygène (fig. 10).

Chaque atome d'oxygène est lié par covalence simple à deux atomes d'hydrogène ; il assure de plus deux liaisons par pont hydrogène avec deux atomes d'hydrogène portés par deux molécules d'eau voisines.

Cette structure est lacunaire, la glace a une masse volumique inférieure à celle de l'eau liquide.

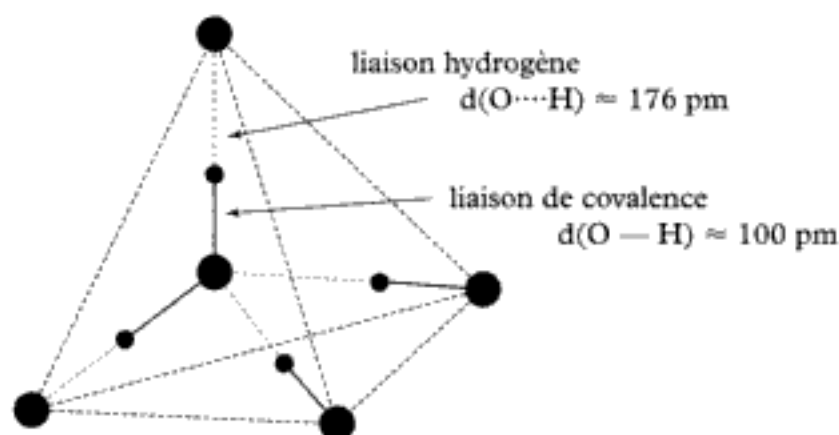


Figure 10 - Environnement tétraédrique des atomes d'oxygène dans la structure de la glace III.

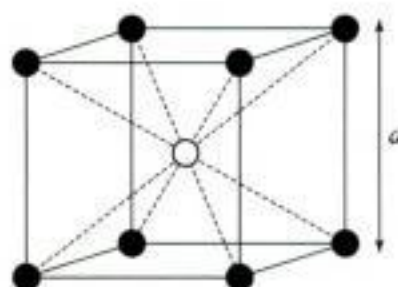
- : atome d'hydrogène.
- : atome d'oxygène.



## L'essentiel

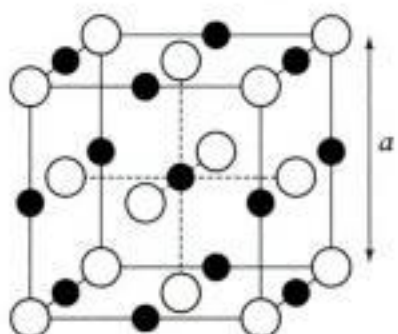
### ✓ Les cristaux ioniques

#### • La structure type CsCl :



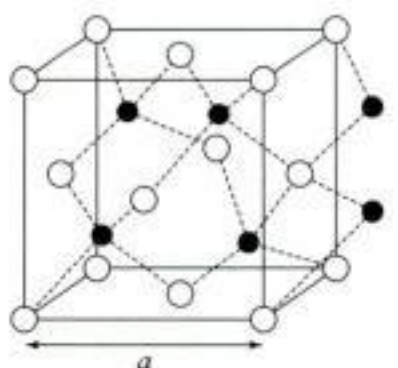
- 1 CsCl par maille.
- Coordinence :  $\begin{cases} 8 \text{ pour le cation ,} \\ 8 \text{ pour l'anion} \end{cases}$
- Tangence des ions de signes opposés suivant la diagonale principale du cube :  $2r_C + 2r_A = a\sqrt{3}$ .

#### • La structure type NaCl :



- 4 NaCl par maille.
- Coordinence :  $\begin{cases} 6 \text{ pour le cation ,} \\ 6 \text{ pour l'anion} \end{cases}$
- Tangence des ions de signes opposés suivant l'arête du cube :  $2r_C + 2r_A = a$ .

#### • La structure type ZnS :



- 4 ZnS par maille.
- Coordinence :  $\begin{cases} 4 \text{ pour le cation ,} \\ 4 \text{ pour l'anion} \end{cases}$
- Tangence des ions de signes opposés suivant la diagonale principale du cube :  $r_C + r_A = a \frac{\sqrt{3}}{4}$ .

### ✓ Les cristaux covalents

Les atomes, liés par covalence, forment une macromolécule mono- ou bi- ou tri-dimensionnelle.

*Exemples :* le graphite et le diamant.

### ✓ Les cristaux moléculaires

Ces cristaux sont constitués par des molécules simples dans lesquelles les atomes sont liés par covalence, les molécules à l'état solide forment un réseau cristallin dont la stabilité est assurée par des interactions de faible énergie ou par des liaisons hydrogène intermoléculaires.

*Exemple :* la glace.

Hidden page

$$\text{D'où } r(\text{Tl}^+) = a \frac{\sqrt{3}}{2} - r(\text{Cl}^-) = 384,5 \frac{\sqrt{3}}{2} - 181 = 152 \text{ pm}.$$

⑤ Volume des ions :  $V_i = \frac{4}{3} \pi (r(\text{Cl}^-)^3 + r(\text{Tl}^+)^3).$

$$\text{D'où } V_i = \frac{4}{3} \pi (181^3 + 152^3) = 3,95 \cdot 10^7 \text{ pm}^3$$

$$V_i = 3,95 \cdot 10^7 \cdot (10^{-12})^3 = 3,954 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3.$$

⑥ On en déduit  $\epsilon = \frac{V_i}{V} = \frac{3,954}{5,6859} = 0,695.$

**b) Étude de l'oxyde de cadmium.**

- ① Dans la structure type NaCl, les ions de signes opposés sont tangents suivant l'arête du cube :

$$2r(\text{Cd}^{2+}) + 2r(\text{O}^{2-}) = a.$$

- ② Il y a dans cette structure, quatre CdO par maille.

③  $m = \frac{4M(\text{CdO})}{N_A} = \frac{4 \times 128,4 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 8,5287 \cdot 10^{-25} \text{ kg}.$

④  $V = \frac{m}{\rho} = \frac{8,5287 \cdot 10^{-25}}{8\,238,6} = 1,0352 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3.$

$$\text{Arête de la maille : } a = V^{\frac{1}{3}} = (1,0352 \cdot 10^{-28})^{\frac{1}{3}} = 469,5 \text{ pm}.$$

$$\text{D'où } r(\text{Cd}^{2+}) = \frac{a}{2} - r(\text{O}^{2-}) = \frac{469,5}{2} - 140 = 94,75 \text{ pm}.$$

⑤ Volume des ions :  $V_i = \frac{4}{3} \pi [4(r(\text{Cd}^{2+})^3 + r(\text{O}^{2-})^3)].$

$$\text{D'où } V_i = \frac{16\pi}{3} (140^3 + 94,75^3) = 6,023 \cdot 10^7 \text{ pm}^3 = 6,023 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3.$$

⑥ On en déduit  $\epsilon = \frac{V_i}{V} = \frac{6,023 \cdot 10^{-29}}{1,0352 \cdot 10^{-28}} = 0,582.$

**c) Étude de l'oxyde de béryllium.**

- ① Dans la structure type ZnS (blende), les ions de signes opposés sont tangents suivant la diagonale principale d'un cube d'arête  $\frac{a}{2}$  :

$$r(\text{O}^{2-}) + r(\text{Be}^{2+}) = \frac{a\sqrt{3}}{4}.$$

- ② Il y a quatre BeO par maille.

③  $m = \frac{4M(\text{BeO})}{N_A} = \frac{4 \times 25,01 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,661 \cdot 10^{-25} \text{ kg}.$

④  $V = \frac{m}{\rho} = \frac{1,661 \cdot 10^{-25}}{3\,010,4} = 5,518 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3.$

$$\text{Arête de la maille : } a = V^{\frac{1}{3}} = (5,518 \cdot 10^{-29})^{\frac{1}{3}} = 380,7 \text{ pm}.$$

Hidden page



# Exercices

Donnée numérique utile pour les exercices :

– Constante d'Avogadro :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

## Q.C.M.

### Ex. 1

Le bromure de césium cristallise dans un système type CsCl.

Masse volumique  $\rho = 3\,988 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,

Masse molaire  $M = 168,36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

Rayon ionique du césium : 169 pm.

Le rayon ionique du brome vaut alors :

- a) 195 pm ;
- b) 188 pm ;
- c) 184 pm ;
- d) 210 pm.

### Ex. 2

L'oxyde de plomb PbO contient les ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  ( $r = 121 \text{ pm}$ ) et  $\text{O}^{2-}$  ( $r = 140 \text{ pm}$ ). Il cristallise selon une structure type CsCl et

$M(\text{PbO}) = 223,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La masse volumique de PbO vaut :

- a)  $6\,770 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ;
- b)  $10\,423 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ;
- c)  $13\,541 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

## Niveau 1

### Cristaux ioniques

### Ex. 3 L'oxyde de magnésium

Il s'agit d'un cristal ionique de structure type NaCl. Sachant que la masse volumique du solide est  $\rho = 3\,585 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , calculer la longueur de l'arête de la maille élémentaire.

Donnée :  $M(\text{MgO}) = 40,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Ex. 4 Rayons ioniques

Connaissant le rayon ionique de l'ion oxyde  $\text{O}^{2-}$  : 0,140 nm, calculer le rayon ionique de l'ion  $\text{Mg}^{2+}$ .

### Ex. 5 Compacité des cristaux ioniques

Calculer la compacité  $\%$  des cristaux AgBr, NaBr (type NaCl) et CsBr (type CsCl).  $\%$  est définie comme le rapport de la somme des volumes des ions contenus effectivement dans une maille au volume de la maille.

Données :  $r_{\text{Ag}^+} = 126 \text{ pm}$  ;  $r_{\text{Na}^+} = 95 \text{ pm}$  ;

$r_{\text{Cs}^+} = 169 \text{ pm}$  ;  $r_{\text{Br}^-} = 195 \text{ pm}$ .

### Ex. 6 Masses volumiques des cristaux ioniques

Déterminer les masses volumiques  $\rho$  des cristaux CsCl, NaCl et ZnS.

Données :

Formule	CsCl	NaCl	ZnS
$M/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	168,36	58,44	97,43
$a/\text{pm}$	410	564	541

### Ex. 7 Plus courte distance entre ions de signes opposés

Déduire des valeurs de l'arête de la maille de chaque cristal de l'exercice précédent la somme des rayons ioniques des ions mis en jeu.

### Ex. 8 Étude d'un oxyde de cuivre

La structure cristalline de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  peut être décrite de la façon suivante : les atomes d'oxygène forment un réseau cubique centré, les atomes de cuivre occupent la moitié des centres des cubes d'arête  $\frac{a}{2}$  comme dans la blende ZnS.

a) Quelle est la formule de cet oxyde ?

b) Calculer sa masse volumique, connaissant :

$a = 426 \text{ pm}$  ;  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Ex. 9 L'oxyde de sodium $\text{Na}_2\text{O}$

Il cristallise dans un réseau c.f.c. en ions  $\text{O}^{2-}$  et les ions  $\text{Na}^+$  occupent tous les sites tétraédriques.

a) Quel est le nombre d'unités formulaires  $\text{Na}_2\text{O}$  par maille ?

b) Quelles sont les coordinences des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{O}^{2-}$  ?

c) Calculer le rayon ionique de l'ion  $\text{Na}^+$  dans cette structure.

Données :  $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ .

Masse volumique expérimentale :

$\rho = 2\,270 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

### Ex. 10 L'oxyde de manganèse MnO

MnO cristallise dans le système cubique,  $a = 447 \text{ pm}$ .

La masse volumique  $\rho$  est égale à  $5\,270 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

a) Calculer le nombre d'unités formulaires par maille, en déduire le type de structure adopté par MnO, type NaCl ou type CsCl.

b) En déduire  $r(\text{Mn}^{2+})$  connaissant  $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ .

Données :  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$M(\text{Mn}) = 54,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Ex. 11 L'hydruure de lithium

LiH cristallise dans le système cubique type NaCl.

a) Décrire et représenter la maille de LiH.

b) Quel est le contenu de la maille ?

c) Quelle est la valeur du paramètre de maille ?

Données :  $\rho(\text{LiH}) = 775 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

$M(\text{Li}) = 6,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{H}) = 1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Ex. 12 L'oxyde de nickel NiO

L'oxyde de nickel NiO est un composé ionique qui cristallise dans le système cubique à faces centrées, sa masse volumique à  $25^\circ\text{C}$  est  $6,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  et sa masse molaire  $74,70 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

a) Déterminer le nombre d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  dans la maille cubique élémentaire.

b) Calculer la longueur de l'arête de la maille élémentaire et la longueur de la distance O—O la plus courte.

c) Calculer le coefficient de remplissage d'un cristal de NiO, défini comme le rapport du volume total occupé par les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  assimilés à des sphères non déformables au contact les unes des autres sur le volume de la maille élémentaire.

Donnée :  $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ .

### Ex. 13 L'oxyde de magnésium MgO

L'oxyde de magnésium présente la structure type NaCl.

a) Indiquer la configuration électronique des atomes  $_{12}\text{Mg}$  et  $_{8}\text{O}$ , ainsi que celle des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$ . Que peut-on dire de ces deux ions ?

Donnée :  $M(\text{MgO}) = 40,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

b) Représenter une maille de ce composé. Préciser comment se font les contacts anions-cations.

Quelle est la coordinence de chacun des ions ?

Dans quel type de cavités sont situés les cations ?

Calculer la masse volumique de l'oxyde de magnésium (arête de la maille cubique :  $a = 421,2 \text{ pm}$ ).

c) En supposant que ce composé présente également des contacts anions-anions, calculer les rayons des deux ions. En réalité, on a montré que le rayon de

l'anion oxyde est de  $140 \text{ pm}$  ; calculer alors le rayon du cation magnésium.

## Cristaux moléculaires

### Ex. 14 Étude de la glace III

Sur les 11 structures stables connues de la glace, la structure de la glace III ( $T = 273 \text{ K}$ ,  $P = 3 \text{ kbar}$ ), dérive de celle du diamant.

a) Décrire, puis représenter schématiquement cette structure.

**Remarque :** Les positions des atomes de carbone dans le diamant sont occupées dans la glace III par des atomes d'oxygène ; les atomes d'hydrogène se placent toujours entre 2 atomes d'oxygène voisins les plus proches.

b) En réalité, dans cette structure, l'atome d'hydrogène présente avec les atomes d'oxygène voisins 2 liaisons de longueurs différentes :  $0,100 \text{ nm}$  et  $0,176 \text{ nm}$ . Expliquer et justifier brièvement la nature de ces liaisons.

c) À quel type de solide appartient la glace ?

d) Calculer le paramètre réel,  $a$ , de la glace III.

e) Calculer la masse volumique,  $\rho$ , de cette glace.

## Cristaux covalents

### Ex. 15 Étude cristallographique du diamant

a) Rappeler la structure du diamant.

b) Calculer la masse volumique du diamant.

c) Quelle est la compacité de cette structure ?

Donnée :  $d(\text{C—C}) = 154 \text{ pm}$ .

### Ex. 16 Le carbone graphite

En utilisant la structure du graphite donnée sur la figure 6 du cours, déterminer :

a) la masse volumique du graphite ;

b) la compacité de cette structure.

Donnée :  $M(\text{C}) = 12,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Niveau 2

### Ex. 17 L'oxyde de fer (II)

On considère un ensemble de particules sphériques de rayon  $r$ , sans contact les unes avec les autres, réparties selon un réseau cubique à faces centrées (c.f.c.) d'arête  $a$ .

1) En se limitant à une seule maille de ce réseau, faire trois schémas élémentaires indiquant la trace de ces particules :

a) sur un plan correspondant à une face ;

b) sur un plan parallèle au précédent, décalé de  $a/2$  ;

c) sur un plan contenant deux arêtes n'appartenant pas à la même face.

2) Quelle condition doit-on imposer à  $a$  et  $r$  pour que les particules soient séparées les unes des autres ?

3) a) Indiquer sur les figures précédentes la position des centres des cavités octaédriques et des cavités tétraédriques figurant dans les plans définis à la question précédente.

b) Calculer le diamètre de ces cavités en fonction de  $a$  et de  $r$ .

Application numérique :  $a = 430 \text{ pm}$ ,  $r = 140 \text{ pm}$ .

4) Le réseau précédent est celui des ions oxyde dans un cristal d'oxyde de fer (II).

Quelle serait la structure d'un cristal parfait de cet oxyde ?

Donnée :  $r(\text{Fe}^{2+}) = 77 \text{ pm}$ .

5) L'analyse gravimétrique d'un cristal d'oxyde de fer (II) a montré que celui-ci contient 76,27 % (en masse) de fer. Sa formule s'écrit  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ .

a) Sachant que :

$\text{O} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\text{Fe} = 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

calculer la valeur de  $x$ .

b) En déduire, au moyen des données précédentes et de la valeur de la constante d'Avogadro,  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , la masse volumique de ce cristal (en  $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

## Indications

Pour résoudre tous ces exercices, il faut avoir présentes à l'esprit ou sur une feuille annexe toutes les structures ioniques envisagées ainsi que leurs caractéristiques (voir *L'essentiel*).

### Ex. 5

Les ions sont supposés sphériques, de volume

$$\frac{4}{3} \pi r^3.$$

### Ex. 6

Déterminer le nombre d'unités formulaires par maille.

### Ex. 7

Utiliser les conditions de tangence selon le type de structure.

### Ex. 9

Les ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{Na}^+$  sont tangents suivant la diagonale principale du cube :

$$r(\text{O}^{2-}) + r(\text{Na}^+) = a \frac{\sqrt{3}}{4}.$$

### Ex. 16

b) Prendre  $r_{\text{C}} = \frac{a}{2}$ .



# Solutions des exercices

## Q.C.M.

### Exercice 1

Type CsCl : 1 CsBr par maille. Donc  $\rho = \frac{M(\text{CsBr})}{N_A a^3}$ .

$$a = \left( \frac{M(\text{CsBr})}{\rho N_A} \right)^{1/3} = 412 \text{ pm} ; \text{ tangence des ions suivant la diagonale principale du cube.}$$

**Bonne réponse : b)** 188 pm.

### Exercice 2

Structure type CsCl : 1 PbO par maille, les ions sont tangents suivant la diagonale principale du cube d'arête  $a$  :

$$a\sqrt{3} = 2(r(\text{Pb}^{2+}) + r(\text{O}^{2-})) \Rightarrow a = 301,37 \text{ pm}, \text{ d'où } V = a^3 = 2,737 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3.$$

$$\text{Or } m = \frac{M(\text{PbO})}{N_A} = \frac{223,2 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 3,706 \cdot 10^{-25} \text{ kg}.$$

$$\text{D'où } \rho = \frac{m}{V} = \frac{3,706 \cdot 10^{-25}}{2,737 \cdot 10^{-29}} = 13\,541 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

**Bonne réponse : c)**  $\rho(\text{PbO}) = 13\,541 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

## Exercices de niveau 1

### Exercice 3

 Par définition,  $\rho = \frac{\text{masse des ions appartenant en propre à la maille}}{\text{volume de la maille}}$ .

La structure c.f.c. est caractérisée par quatre unités formulaires par maille et par le volume  $V = a^3$  ;

$$\text{d'où } \rho(\text{MgO}) = \frac{4M(\text{MgO})}{N_A a^3}, \text{ soit } a = \left( \frac{4M}{N_A \rho} \right)^{1/3}.$$

Application numérique :

$$a = 421 \text{ pm}.$$

### Exercice 4

Dans la structure type NaCl, les ions de signes opposés sont tangents suivant l'arête de la maille :  
 $a = 2r(\text{Mg}^{2+}) + 2r(\text{O}^{2-})$ .

Application numérique :

$$r(\text{Mg}^{2+}) = 70,5 \text{ pm}.$$



## Exercice 5



Dans une structure type NaCl, les ions de signes opposés « se touchent » suivant l'arête de la maille :

$$a = 2r^+ + 2r^-.$$

Dans la structure type CsCl, les ions de signes opposés sont tangents suivant la diagonale principale du cube :

$$a\sqrt{3} = 2r^+ + 2r^-, \text{ soit } a = \frac{1}{\sqrt{3}} (2r^+ + 2r^-).$$

- Pour AgBr : quatre  $\text{Ag}^+$  et quatre  $\text{Br}^-$  par maille.

$$V_{\text{ion}} = 4 \left( \frac{4}{3} \pi (r_{\text{Ag}}^3 + r_{\text{Br}}^3) \right)$$

$$\text{Volume de la maille } V = a^3, \text{ d'où } \epsilon = \frac{V_{\text{ion}}}{V} = \frac{4 \left( \frac{4}{3} \pi (r_{\text{Ag}}^3 + r_{\text{Br}}^3) \right)}{a^3}.$$

*Application numérique :*

$$a = 2 \times 126 + 2 \times 195 = 642 \text{ pm} ; V_{\text{ion}} = 1,577 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3 ;$$

$$V = 2,648 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3, \text{ d'où : } \epsilon_{\text{AgBr}} = 0,596.$$

- Pour NaBr : quatre  $\text{Na}^+$  et quatre  $\text{Br}^-$  par maille.

*Application numérique :*

$$a = 580 \text{ pm} ; V_{\text{ion}} = 1,386 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3 ;$$

$$V = 1,951 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3, \text{ d'où : } \epsilon_{\text{NaBr}} = 0,710.$$

- Pour CsBr : un  $\text{Cs}^+$  et un  $\text{Br}^-$  par maille.

$$V_{\text{ion}} = \frac{4}{3} \pi (r_{\text{Cs}}^3 + r_{\text{Br}}^3) \quad \text{et} \quad V = a^3.$$

*Application numérique :*

$$a = \frac{1}{\sqrt{3}} (2 \times 169 + 2 \times 195) = 420,3 \text{ pm} ; V_{\text{ion}} = 5,128 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 ;$$

$$V = 7,425 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3, \text{ d'où : } \epsilon_{\text{CsBr}} = 0,691.$$

Il faut remarquer la faible compacité des structures ioniques.

## Exercice 6

- CsCl : **une** unité formulaireire par maille cubique d'arête  $a$  ;  $\rho_{\text{CsCl}} = \frac{M(\text{CsCl})}{N_A a^3}.$

$$\text{Application numérique : } \rho_{\text{CsCl}} = 4\,056 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

- NaCl et ZnS : **quatre** unités formulaireires par maille cubique d'arête  $a$  ;  $\rho = \frac{4M}{N_A a^3}.$

*Application numérique :*

$$\rho_{\text{NaCl}} = 2\,164 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} ; \quad \rho_{\text{ZnS}} = 4\,087 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

## Exercice 7

- Pour CsCl :  $a\sqrt{3} = 2(r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-})$  d'où  $r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 355 \text{ pm}.$
- Pour NaCl :  $a = 2(r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-})$  d'où  $r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 282 \text{ pm}.$
- Pour ZnS :  $\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_{\text{Zn}^{2+}} + r_{\text{S}^{2-}} = 234 \text{ pm}.$

Hidden page

$$\text{b) } \text{H}^- : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$\swarrow$  aux sommets  
 $\searrow$  aux centres des faces

$$\text{Li}^+ : 12 \times \frac{1}{4} + 1(\text{centre}) = 4$$

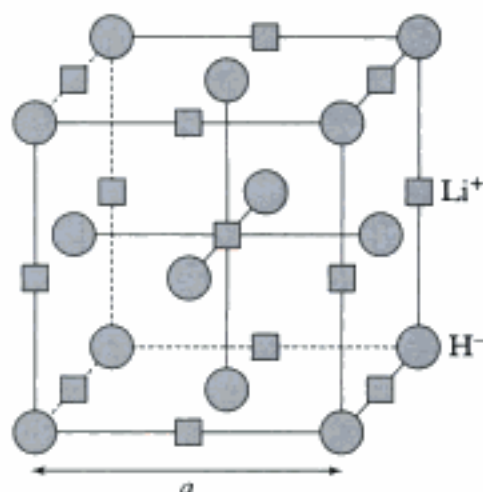
$\swarrow$  milieux des arêtes

Il y a **quatre unités formulaires LiH** par maille usuelle.

$$\text{c) } \rho = \frac{m}{V} \text{ or } V = a^3 \text{ et } m = \frac{4(M(\text{Li}) + M(\text{H}))10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}},$$

$$\text{donc : } a = \left(\frac{m}{\rho}\right)^{1/3} = \left[\frac{4 \times (6,94 + 1,008) \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 775}\right]^{1/3}$$

$$a = 408 \text{ pm}.$$



## Exercice 12

a) Le nombre d'unités formulaires par maille,  $n$ , est tel que  $\rho = \frac{nM(\text{NiO})}{N_A V}$ , avec :

$N_A$  : constante d'Avogadro et  $V$  volume de la maille cubique usuelle.

Dans le système cubique à faces centrées, comme celui décrit dans l'exercice précédent, il y a quatre unités formulaires par maille, soit  $n = 4$ .

b) Il y a tangence des ions de signes opposés suivant l'arête du cube de longueur  $a$  donnée par la relation :

$$a = \left(\frac{m}{\rho}\right)^{1/3} = \left(\frac{4 \times (74,7 \cdot 10^{-3})}{6,02 \cdot 10^{23} \times 6\,910}\right)^{1/3} \approx 415,7 \text{ pm} ;$$

or,  $a = 2(r(\text{O}^{2-}) + r(\text{Ni}^{2+}))$ , d'où :

$$r(\text{Ni}^{2+}) = 68 \text{ pm}.$$



La distance O—O la plus courte correspond à la longueur de la demi-diagonale d'une face du cube.

$$d(\text{O—O}) = a \frac{\sqrt{2}}{2} = 293,9 \text{ pm}.$$

On constate par le calcul que les ions de même signe ne sont pas en contact dans les structures ioniques ; en effet :  $d(\text{O—O}) > 2r(\text{O}^{2-})$ .

c) Volume des ions :  $V_i = \frac{4}{3} \pi (4r^3(\text{Ni}^{2+}) + 4r^3(\text{O}^{2-}))$ . Volume de la maille :  $V = a^3$ .

$$\text{Coefficient de remplissage : } \mathcal{C} = \frac{V_i}{V} = 0,713.$$

## Exercice 13

a)  $_{12}\text{Mg} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  ;  $\text{Mg}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ .

$_{8}\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$  ;  $\text{O}^{2-} : 1s^2 2s^2 2p^6$ .

Les deux ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sont **isoélectroniques**.

b) Voir schéma de la maille de NaCl dans le cours.

Les contacts anions-cations se font **suivant l'arête du cube**.

Chaque ion  $\text{Mg}^{2+}$  est entouré par 6 ions  $\text{O}^{2-}$  et chaque ion  $\text{O}^{2-}$  est entouré par 6 ions  $\text{Mg}^{2+}$ . Les cations se placent dans les sites octaédriques de la structure c.f.c. formée par les ions  $\text{O}^{2-}$ . Il y a quatre unités formulaires  $\text{MgO}$  par maille usuelle.

$$\rho = \frac{4M(\text{MgO})}{N_A a^3} = \frac{4 \times 40,3 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (421,2 \cdot 10^{-12})^3} = 3\,583 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

c) • Si l'on suppose qu'il y a contact entre les anions le long d'une diagonale d'une face, on obtient :

$$4r(\text{O}^{2-}) = a\sqrt{2}, \text{ soit : } r(\text{O}^{2-}) = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 148,9 \text{ pm} ; \text{ et } r(\text{Mg}^{2+}) = \frac{1}{2} (a - 2r(\text{O}^{2-})) = 61,7 \text{ pm}.$$

• Avec  $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ , on trouve  $r(\text{Mg}^{2+}) = 70,6 \text{ pm}$ .

## Exercice 14

a) La structure de la glace III est identique à celle du diamant : on trouve donc des molécules d'eau, essentiellement représentées par les atomes d'oxygène, aux sommets et aux centres des faces d'un cube, la moitié des sites tétraédriques étant aussi occupée par des molécules d'eau.

b) La liaison la plus courte correspond à une liaison de covalence  $\text{O}-\text{H}$ , la liaison la plus longue est une liaison hydrogène s'établissant entre un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène d'une molécule voisine.

c) La glace est un **solide moléculaire**.

d)  Il faut tenir compte à la fois de la longueur de la liaison de covalence  $\text{O}-\text{H}$  et de la longueur de la liaison hydrogène :



La distance  $d(\text{O}-\text{O}) = d(\text{O}-\text{H}) + d(\text{O} \cdots \text{H})$  correspond au quart de la longueur de la diagonale principale du cube représentant la maille usuelle.

$$d(\text{O}-\text{O}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} ; \text{ d'où : } a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times 276 = 637,4 \text{ pm}.$$

e)  Le calcul du nombre de molécules se fait comme pour un cristal ionique ou covalent.

Nombre de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  par maille :

$$\begin{array}{ccc} \text{sommets} & & \text{lacunes T} \\ \uparrow & & \uparrow \\ 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 & = & 8 \\ \downarrow & & \\ \text{centres des faces} & & \end{array}$$

soit :

**$8\text{H}_2\text{O}$  par maille.**

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{8 \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{N_A \cdot a^3} = \frac{8 \times 18 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (637,4 \cdot 10^{-12})^3}$$

$$\rho(\text{glace III}) = 923,7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

La glace, moins dense que l'eau, est un solide lacunaire.



Hidden page

Hidden page

2) Condition de non tangence :  $a\sqrt{2} > 4r$ .

3) a) Voir figures précédentes.

- particule sphérique
- cavité octaédrique
- △ cavité tétraédrique

b)  Étant donné la condition de non tangence le calcul de  $d_O$  est différent de celui effectué dans l'exercice 3, chapitre 8.

Cavité octaédrique :  $d_O + 2r = a$  ;  $d_O = a - 2r$  (cf. figure 1) a)).

Cavité tétraédrique :  $d_T + 2r = a \frac{\sqrt{3}}{2}$  ;  $d_T = a \frac{\sqrt{3}}{2} - 2r$  (cf. ex. 3, chap. 8).

Application numérique :  $d_O = 150 \text{ pm}$  ;  $d_T = 92,4 \text{ pm}$ .

4) Les ions oxyde  $O^{2-}$  forment un réseau c.f.c. Par maille usuelle, il y a donc 4 ions  $O^{2-}$  ; il faut alors  $4Fe^{2+}$ , ce qui est réalisé si les ions  $Fe^{2+}$  occupent toutes les lacunes octaédriques (milieu des 12 arêtes et centre du cube) ou la moitié des lacunes tétraédriques, comme dans la blende.

• Type NaCl :  $a = 2(r(Fe^{2+}) + r(O^{2-}))$  donc  $r(Fe^{2+}) = 75 \text{ pm}$ .

• Type ZnS :  $a \frac{\sqrt{3}}{4} = r(Fe^{2+}) + r(O^{2-})$  donc  $r(Fe^{2+}) = 46,2 \text{ pm}$ .

Le cristal parfait de FeO est du **type NaCl**.

5) a)  $w_{Fe} = 0,7627 = \frac{(1-x) \times 55,85}{(1-x) \times 55,85 + 16}$  donc  $x = 0,079$ .

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \times (1 - 0,079) \times 55,85 \cdot 10^{-3} + 4 \times 16 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (430 \cdot 10^{-12})^3} \rho(Fe_{0,921}O) = 5\,635 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

# Partie 5

## *Thermodynamique des systèmes*

### Plan de la partie 5

<b>Chapitre 10</b> : Chaleurs de réaction .....	249
---	-----





**Introduction**

La thermodynamique, science des transferts thermiques et de travail entre un système et le milieu extérieur, peut être étendue à la chimie. En accord avec les notations et les conventions déjà vues dans le cours de thermodynamique physique ( $C_p$ ,  $\Delta H$ ), nous allons nous intéresser aux transferts thermiques des transformations réalisées à pression constante.

**Plan du chapitre 10**

<b>A. Modèles de transformation</b> .....	250
1. Réacteur isobare .....	250
2. Réacteur isotherme .....	250
3. Utilisation des données calorimétriques .....	251
<b>B. Grandeurs molaires standard</b> .....	252
1. État standard d'un constituant pur .....	252
2. Grandeurs molaires standard .....	253
<b>C. Grandeurs molaires standard de réaction</b> .....	254
1. Grandeurs de réaction .....	254
2. Enthalpie standard de réaction .....	256
3. Variation d'enthalpie du système en réaction chimique .....	256
<b>D. Exemples d'enthalpies standard</b> .....	257
1. Enthalpie standard de formation .....	257
2. Utilisation de la relation dite de Hess .....	258
3. Enthalpie standard de changement d'état .....	259
4. Discontinuité de $\Delta_f H^0(T)$ lors d'un changement d'état physique d'un réactif ou d'un produit .....	260
<b>Méthodes</b> .....	
L'essentiel ; mise en œuvre .....	262
<b>Énoncés des exercices</b> .....	267
<b>Indications</b> .....	270
<b>Solutions des exercices</b> .....	271

## A. Modèles de transformation

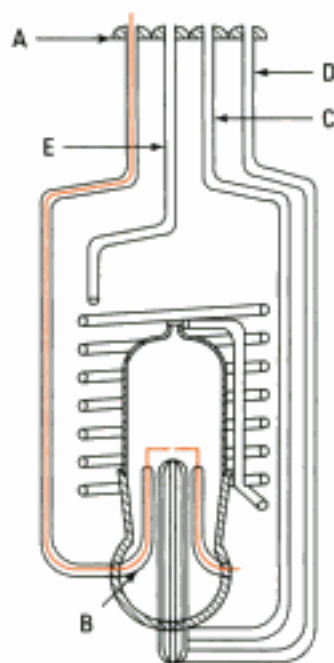


Fig. 1 – Calorimètre à flamme. Il est immergé dans un vase calorimétrique contenant de l'eau.

L'étude thermique des transformations chimiques s'appelle la calorimétrie. La mesure des transferts thermiques est réalisée dans des calorimètres ou réacteurs.

### A.1. Réacteur isobare

La pression reste constante pendant toute la transformation, il s'agit en général de la pression atmosphérique.

Ces réacteurs permettent de déterminer des chaleurs de combustion (fig. 1), des chaleurs de diverses réactions en solution aqueuse (fig. 2).

#### A.1.1 – Calorimètre à flamme

Un composé gazeux brûle en présence d'un excès d'oxygène dans un réacteur de combustion (fig. 1).

A est l'arrivée principale de l'oxygène qui, par l'intermédiaire de l'orifice B, remplit la chambre de combustion. Le mélange des gaz se fait par l'intermédiaire des deux buses coaxiales alimentées en C par du dioxygène et en D par le composé gazeux.

Une étincelle peut jaillir entre les deux fils de platine. Les gaz quittent la chambre de combustion par son sommet, circulent à travers la spirale échangeuse de chaleur et s'échappent par l'orifice E.

L'ensemble est immergé dans un vase calorimétrique contenant de l'eau.

La **pression** est maintenue **constante** (**réacteur isobare**), égale à la pression atmosphérique voisine de  $p^0$ , et les mesures permettent d'obtenir  $\Delta_{\text{comb}} H$ .

Les produits gazeux passent à travers une spirale où s'effectuent les transferts thermiques avec l'eau du calorimètre.

Ce calorimètre est **adiabatique** : il n'y a pas de transfert thermique vers le milieu extérieur.

#### A.1.2 – Calorimètre de laboratoire

Il s'agit d'un vase Dewar muni d'un bouchon hermétique en polystyrène (fig. 2).

Le bouchon est cependant percé d'un certain nombre d'orifices laissant passer :

- un système d'agitation,
- une arrivée de réactif,
- un thermomètre.

La transformation chimique qui se produit dans le réacteur a lieu sous pression constante : on met ainsi en évidence des chaleurs de réaction de titrage acido-basique, de réaction de précipitation et d'oxydoréduction.

Ce calorimètre est aussi **adiabatique**.

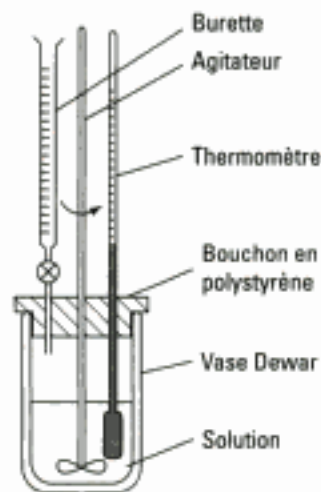


Fig. 2 – Calorimètre de laboratoire de T.P.

### A.2. Réacteur isotherme

La température du calorimètre et de son thermostat reste constante. Cela est possible lorsque le réacteur est plongé dans un milieu dont la température reste constante, par exemple un mélange eau-glace à 273,15 K<sup>1</sup>.

1. Soit 0 °C.

Le transfert thermique produit par la transformation est déduit de la masse de glace fondue. Il faut cependant remarquer que ces calorimètres à changement de phase ne sont pas très commode d'emploi et ont une température d'utilisation limitée (0 °C pour la glace, 27 °C pour le diphényl'éther).

### A.3. Utilisation des données calorimétriques

Que la transformation se produise entre gaz à pression constante ou dans un réacteur isobare ou isotherme, on peut considérer que l'on a affaire à des transformations adiabatiques.

Donc  $\sum Q_{p,i} = 0$  à pression constante.

#### Propriété 1

Pour une transformation se produisant à pression constante, on obtient une équation calorimétrique :

$$Q_{\text{réaction}} + Q_{\text{solution}} = 0$$

$Q_{\text{réaction}}$  : transfert thermique dû à la transformation qui s'est produite dans le calorimètre.

$Q_{\text{solution}}$  : transfert thermique de l'eau entourant le calorimètre, ou de la solution dans laquelle s'est produite la transformation chimique, ceci étant le cas le plus fréquent avec les calorimètres utilisés dans les laboratoires (fig. 2).

#### Application 1 Réaction acide-base

Dans un vase calorimétrique de T.P., on mélange 50,0 mL (50 g) d'une solution molaire (concentration de  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) d'acide chlorhydrique et 50,0 mL (50 g) d'une solution molaire de soude. Les deux solutions sont à la température  $\theta_i = 22,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Après mélange, la température atteint  $\theta_f = 28,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Calculer, en négligeant la capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires, le transfert thermique molaire associé à la transformation :



Les solutions sont assimilées à de l'eau de capacité thermique massique  $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ .

#### Solution

Après mélange, on obtient 100,0 mL (100 g) de solution.

La chaleur dégagée par la transformation est  $Q_r$ .

Le transfert thermique reçu par la solution est  $Q_{\text{sol}}$ , avec  $Q_{\text{sol}} = mc_{\text{eau}}(\theta_f - \theta_i)$ .

Le calorimètre étant adiabatique :

$$Q_r + Q_{\text{sol}} = 0, \quad \text{soit} \quad Q_r = -Q_{\text{sol}}.$$

Application numérique :

$$Q_{\text{sol}} = 100 \times 4,18 \times 28,9 - 22,0 = 2\,884 \text{ J}.$$

D'où  $Q_r = -2\,884 \text{ J}$ .

Ce transfert thermique est dû à la réaction de  $50 \cdot 10^{-3} \times 1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'ion oxonium.

$$\text{Soit} \quad Q_{r,m} = -\frac{2\,884}{0,05} \approx -57,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



## B. Grandeurs molaires standard

### B.1. État standard d'un constituant pur

La calorimétrie permet de mesurer avec une bonne précision la variation d'enthalpie d'un système en réaction chimique. Pour que les résultats obtenus soient comparables, il est nécessaire de ramener à des conditions standard réactifs et produits de la réaction.

#### B.1.1 – État standard d'un gaz parfait

Il s'agit de l'état de cette substance pure sous la **pression standard**  $p^0$  :

$$p^0 = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar},$$

dans un état hypothétique où elle aurait un **comportement de gaz parfait**<sup>1</sup>.

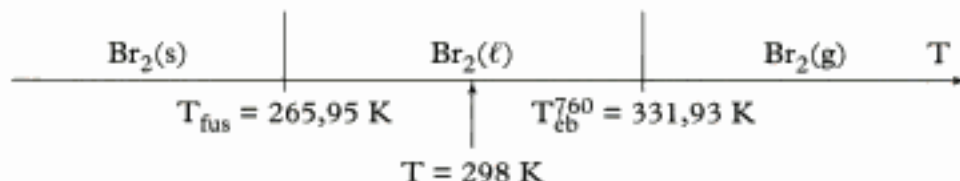
Un gaz parfait correspond à un état idéal, dans lequel les molécules gazeuses n'auraient pas d'interactions mutuelles. Ceci est observable pour des pressions très faibles, d'où l'appellation d'état hypothétique pour un gaz dit parfait sous 1 bar, auquel correspond une densité de  $2,43 \cdot 10^{25}$  molécules par  $\text{m}^3$  à 298 K.

#### B.1.2 – Phases condensées : liquides ou solides

##### • Corps pur solide ou liquide

L'état standard d'un corps pur solide ou liquide correspond à l'état physique le plus stable de ce corps sous la pression standard  $p^0 = 1 \text{ bar}$ . Il est nécessaire de préciser la température.

*Exemple :*



À 298 K, l'état standard du dibrome est l'état liquide, sous 1 bar.

La notation  $T_{\text{eb}}^{760}(\text{Br}_2, \ell) = 331,93 \text{ K}$  signifie que sous la pression de 760 mm de Hg, soit  $1,01325 \text{ bar}$ <sup>2</sup>, le dibrome liquide bout à 331,93 K. Il existe encore peu de tables de constantes fournissant les températures d'ébullition des corps purs sous 1 bar (jusqu'en 1982, la pression de référence était l'atmosphère :  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm de Hg} = 101\,325 \text{ Pa}$ ).

##### • Solutions

L'état standard d'un composé dans une solution solide ou liquide diffère selon la nature, soluté ou solvant, de ce composé.

• **Le composé est le solvant** : l'état standard correspond au composé pur à l'état solide ou liquide.

• **Dans une solution diluée, le composé joue le rôle de soluté**. Son état standard est défini comme l'état de ce composé placé dans une solution supposée infiniment diluée, sous la pression standard, avec une molalité<sup>3</sup> standard  $m^0$  égale à  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  de solvant.

D'autres échelles sont établies pour une concentration molaire<sup>3</sup> de référence  $C^0$  égale à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de solution.

Cette dernière référence est souvent choisie pour les ions et les molécules en solution aqueuse.

1. L'état standard d'un gaz est toujours un état idéalisé, comme le gaz parfait est un gaz idéalisé. En pratique, cependant, le gaz réel dans les conditions standard diffère peu de son état standard.

2.  $760 \text{ mm Hg} = 101\,325 \text{ Pa}$   
 $= 1,013 \text{ bar}$

$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$   
 $\approx 750 \text{ mm Hg}$

3. Il s'agit dans les deux cas, molalité  $m^0$  et concentration molaire  $C^0$  d'un état hypothétique.

On peut résumer les différents états standard dans un tableau :

**Définition 1**

État d'agrégation	État standard correspondant
<b>Gaz</b>	Gaz parfait sous la pression standard : $p^0 = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ .
<b>Liquide ou solide</b> seul dans sa phase	Corps pur correspondant à l'état physique le plus stable sous la pression standard : $p^0 = 1 \text{ bar}$ .
<b>Solution liquide ou solide</b>  • cas du solvant  • cas du soluté	• Corps pur liquide ou solide correspondant sous $p^0 = 1 \text{ bar}$ .  • Solution infiniment diluée ayant les propriétés d'une solution hypothétique : – de molalité $m^0 = 1 \text{ mol par kg}$ de solvant ; – de concentration volumique molaire $C^0 = 1 \text{ mol par litre de solution}$ .

## B.2. Grandeurs molaires standard

### B.2.1 – Enthalpie molaire standard

**Définition 2**

À chaque corps pur simple (un seul type d'atomes) ou composé (plusieurs atomes différents) B, on associe une **enthalpie molaire standard**  $H_B^0$  exprimée en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
 $H_B^0$  est une **grandeur intensive**<sup>1</sup>.

**Convention 1**

Par convention, **quelle que soit la température**, l'enthalpie molaire standard  $H_B^0$  d'un corps pur simple B **dans son état standard** est prise égale à  $0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Les tables de thermochimie fournissent ainsi les enthalpies molaires standard de nombreux corps purs simples ou composés, d'ions mono- ou polyatomiques.

*Exemples :*

- À 298 K, l'état standard du dibrome est l'état liquide, d'où :  $H^0(\text{Br}_2) = 0,00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , mais sous  $p^0$  :  $H^0(\text{Br}_2, \text{g}) = + 30,71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et pour  $m^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  :  $H^0(\text{Br}_2, \text{aq}) = - 0,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Corps pur composé : à 298 K, l'éthanol est un liquide :  
 $H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = - 227,63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
Pour  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g})$  sous  $p^0$  :  $H^0 = - 235,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

<sup>1</sup> Une grandeur intensive ne dépend pas, pour être définie, de la quantité de matière contenue dans une partie du système.

## B.2.2 – Influence de la température sur $H_B^0$

### Définition 3

Par définition la **capacité thermique à pression constante** d'un système est donnée par la relation :

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$C_p$  capacité thermique du système à pression constante  $J \cdot K^{-1}$

$H$  enthalpie du système (J)

$T$  température en kelvin (K)

1. L'opérateur  $\frac{\partial}{\partial T}$  est un opérateur de dérivation : il est noté avec des  $\partial$  car on effectue la dérivation d'une fonction qui dépend de  $T$  et  $p$  en conservant  $p$  constante.

• Appliquée aux transformations d'une mole de matière d'une espèce B on obtient :

$$C_p(B) = \left( \frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_p \quad 1$$

Avec : –  $C_p(B)$  la capacité thermique molaire à pression constante de l'espèce B ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) ;

–  $H_B$  l'enthalpie molaire de l'espèce B ( $J \cdot mol^{-1}$ ) ;

–  $T$  la température en kelvin (K).

• Lorsque le corps pur B est dans l'état standard ( $p^0 = 1 \text{ bar}$ ) :

$$C_p^0(B) = \left( \frac{\partial H_B^0}{\partial T} \right)_p$$

Avec : –  $C_p^0(B)$  la capacité thermique molaire à pression constante de l'espèce B dans les conditions standard<sup>2</sup> ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) ;

–  $H_B^0$  l'enthalpie molaire standard de l'espèce B ( $J \cdot mol^{-1}$ ).

2. On peut aussi noter cette capacité calorifique sous la forme  $C_{p,m}^0(B)$ .

## C. Grandeurs molaires standard de réaction

### C.1. Grandeurs de réaction

Rappel de l'écriture de l'équation bilan<sup>3</sup> d'une réaction chimique :

$$\sum_B \nu_B B = 0 \quad \left| \begin{array}{l} \nu_B < 0 \text{ pour les réactifs} \\ \nu_B > 0 \text{ pour les produits} \end{array} \right.$$

$\nu_B$  est le nombre stœchiométrique de l'espèce B.

3. Pour traduire simplement la stœchiométrie d'une réaction chimique on peut mettre entre réactifs et produits le signe égal (=).

#### C.1.1 – Enthalpie de réaction

Un système en réaction chimique possède une enthalpie  $H$  qui dépend de  $p$ ,  $T$  et  $\xi$  que l'on note  $H(T, p, \xi)$ . Cette grandeur extensive, exprimée en joule, dépend de l'avancement de la réaction.

### Définition 4

Par définition, à toute fonction d'état extensive  $X$  du système (donc fonction de  $T$ ,  $p$  et  $\xi$ ), on associe la dérivée partielle de  $X$  par rapport à  $\xi$ , à  $T$  et  $p$  constantes, que l'on note  $\Delta_r X$ <sup>4</sup> :

$$\Delta_r X = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{p, T}$$

$X$  fonction d'état extensive du système (J)

$\xi$  avancement de la réaction (mol)

$\Delta_r X$  en joule par mole d'avancement ( $J \cdot mol^{-1}$ )

4. L'unité de la grandeur intensive obtenue  $\Delta_r X$  est égale à l'unité initiale de  $X$  divisée par une mole d'avancement, d'où la simplification  $mol^{-1}$ .

$\Delta_r X$ , exprimée en joule par mole d'avancement ou plus simplement en joule par mole ( $J \cdot mol^{-1}$ ), est une **grandeur intensive**.

Par analogie, on a :

$$\Delta_r H = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p, T} \quad \left| \begin{array}{l} H \text{ enthalpie du système (J)} \\ \xi \text{ avancement de la réaction (mol)} \\ \Delta_r H \text{ enthalpie de réaction (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{array} \right.$$

$\Delta_r H$  est une **grandeur intensive** dont la définition est indépendante de l'avancement  $\xi$  de la réaction.

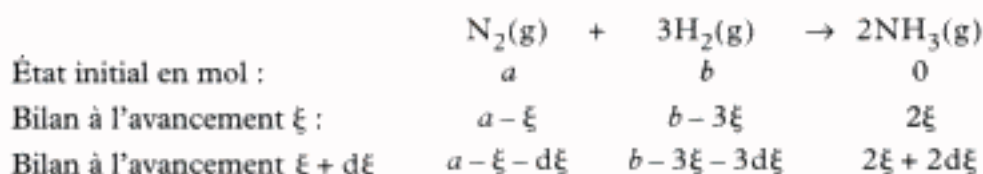
### C.1.2 – Expression de $\Delta_r H$

#### Propriété 2

L'enthalpie d'un système en réaction chimique dépend des quantités de matière  $n_B$  des espèces B (en réaction) par la relation :

$$H = \sum_B n_B H_B \quad \left| \begin{array}{l} H_B \text{ enthalpie molaire de l'espèce B (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ n_B \text{ quantité de matière de l'espèce B (mol)} \\ H \text{ enthalpie du système (J)} \end{array} \right.$$

Prenons l'exemple d'un **système fermé**, maintenu à **p et T constantes**, et dans lequel on réalise la synthèse de l'ammoniac selon l'équation bilan :



Enthalpie du système réactionnel à l'avancement  $\xi$  :

$$H(\xi) = (a - \xi)H_{N_2} + (b - 3\xi)H_{H_2} + 2\xi H_{NH_3}.$$

Enthalpie du système réactionnel à l'avancement  $\xi + d\xi$  :

$$H(\xi + d\xi) = (a - \xi - d\xi)H_{N_2} + (b - 3\xi - 3d\xi)H_{H_2} + (2\xi + 2d\xi)H_{NH_3}.$$

$$\text{D'où : } H(\xi + d\xi) - H(\xi) = dH = (2H_{NH_3} - H_{N_2} - 3H_{H_2})d\xi,$$

$$\text{soit : } \Delta_r H = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p, T} = 2H_{NH_3} - H_{N_2} - 3H_{H_2}.$$

#### Propriété 3

$\Delta_r H$  est égale à la somme des enthalpies molaires des réactifs et des produits, chacune étant multipliée par le nombre stœchiométrique  $\nu$  correspondant. En généralisant :

$$\Delta_r H = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \sum_B \nu_B H_B$$



## C.2. Enthalpie standard de réaction

### C.2.1 – Définitions

#### Définition 5

Lorsque toutes les espèces B présentes dans le milieu réactionnel sont dans leur état standard, on peut définir une enthalpie de réaction standard  $\Delta_r H^0$ , par la relation :

$$\Delta_r H^0 = \left( \frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \sum_B \nu_B H_B^0$$

$\Delta_r H^0$  enthalpie standard de réaction  
(J · mol<sup>-1</sup>)

$H^0$  enthalpie standard du système (J)

$H_B^0$  enthalpie standard molaire  
de l'espèce B (J · mol<sup>-1</sup>)

1. Pour la réaction :



$$\Delta_r C_p^0 = 2C_{p,m}^0(NH_3, g) - C_{p,m}^0(N_2, g) - 3C_{p,m}^0(H_2, g)$$

Les tables de thermochimie fournissent les valeurs des  $C_{p,m}^0$  en fonction de T.

Par exemple : en J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>,

$$C_{p,m}^0(H_2, T) = 16,92 + 61,46 \cdot 10^{-3}T + 0,59 \cdot 10^{-5}T^2$$

De manière très générale, les « *Janaf thermochemical tables* » de 1985 fournissent les  $C_{p,m}^0$  des corps purs sous la forme :

$$C_{p,m}^0(T) = A + BT + \frac{C}{T^2} + DT^2$$

Par simplification, on peut considérer que  $C_{p,m}^0$  et donc  $\Delta_r C_p^0$  sont indépendants de T.

$H_B^0$  est fournie dans les tables de thermochimie.

### C.2.2 – Influence de la température sur $\Delta_r H^0(T)$

Pour un corps pur monophasé B, nous avons la relation :

$$\left( \frac{\partial H_B^0}{\partial T} \right)_p = C_p^0(B) \quad ;$$

La dérivation de  $\Delta_r H^0$  par rapport à la température fournit :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \frac{d}{dT} \sum_B \nu_B H_B^0 = \sum_B \nu_B \frac{dH_B^0}{dT} = \sum_B \nu_B C_p^0(B) = \Delta_r C_p^0$$

Nous retiendrons la **relation dite de Kirchhoff** :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0 = \sum_B \nu_B C_p^0(B)$$

**Remarque : l'approximation d'Ellingham.**

On suppose que dans un domaine restreint de température et en l'absence de changement d'état  $\Delta_r C_p^0 = 0$  J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>. On peut ainsi écrire :

$$\Delta_r H^0(T) \approx \Delta_r H^0(298) = \Delta_r H^0$$

## C.3. Variation d'enthalpie du système en réaction chimique

Les **mesures calorimétriques** effectuées à **pression constante** pour des systèmes en réaction chimique fournissent la variation d'enthalpie  $\Delta H$ .

Quel est le lien entre  $\Delta H$  et  $\Delta_r H^0$  de la réaction étudiée ?

Partons de la relation de définition :  $\left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \Delta_r H$ . En intégrant cette relation pour deux valeurs particulières de l'avancement  $\xi_1$  et  $\xi_2$ , on obtient :

$$H(\xi_2) - H(\xi_1) = \Delta_r H(\xi_2 - \xi_1)$$

En général,  $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$  ;  $H^0(\xi_2) = \sum_B n_{B, \xi_2} H_B^0$  ;  $H^0(\xi_1) = \sum_B n_{B, \xi_1} H_B^0$ .

2. Ne pas confondre  $\Delta H$ , grandeur extensive, et  $\Delta_r H$  ou  $\Delta_r H^0$  grandeurs intensives exprimées en J · mol<sup>-1</sup> d'avancement.

D'où : 
$$\Delta H = Q_p = \int_0^{\xi} \Delta_r H^0 d\xi .$$

$\Delta_r H^0$  étant indépendant de  $\xi$ , mais dépendant de  $T$ , on obtient :

$$\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^0 .$$

#### Propriété 4

$\Delta H$  et  $\Delta_r H^0$  sont reliés par la relation :

$$\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^0$$

Le signe de  $\Delta_r H^0$  permet de déterminer si la réaction absorbe ou dégage de la chaleur (fig. 3) :

- Si  $\Delta_r H^0 > 0$ , la réaction est **endothermique**, elle absorbe de la chaleur.
- Si  $\Delta_r H^0 < 0$ , la réaction est **exothermique**, elle dégage de la chaleur.
- Si  $\Delta_r H^0 = 0$ , la réaction est **athermique**.

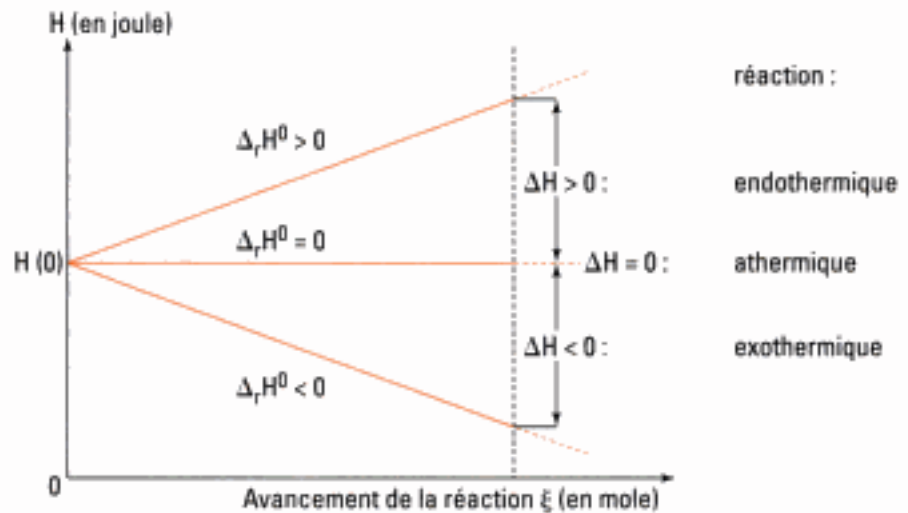


Fig. 3 – Évolution de l'enthalpie d'un système en réaction chimique.

## D. Exemples d'enthalpies standard

### D.1. Enthalpie standard de formation

#### Définition 9

À l'équation bilan de la réaction de formation d'une mole d'un corps pur composé à l'état standard à partir de ses éléments dans leur **état standard**, on associe  $\Delta_f H^0$ , **enthalpie standard de formation**<sup>1</sup>.

1. Nous remplaçons dorénavant la grandeur  $H_B^0$  par  $\Delta_f H_B^0$ , enthalpie standard de formation du corps pur B, en gardant la même convention de zéro pour les corps purs simples.

L'état standard d'un élément de la classification périodique correspond à l'état d'agrégation le plus stable du corps pur simple correspondant sous la pression standard  $p^0$  et à une température  $T$ .

Hidden page

Hidden page



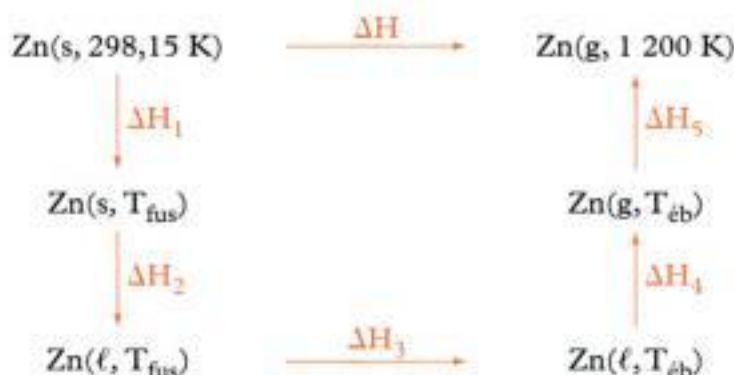
Hidden page

Hidden page

Hidden page

Hidden page

④ Cycle enthalpique :



L'enthalpie est une fonction d'état :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5.$$

④ Pour chaque transformation  $\Delta H_i = \xi_f \Delta_f H_i^0$  avec  $\xi_f = 5 \text{ mol}$  :

$$\Delta H_1 = 5 \int_{298,15}^{692,73} C_p^0(\text{Zn, s}) dT = 5[22,36T + 0,005 \cdot 2T^2]_{298,15}^{692,73} = 54\,280 \text{ J}.$$

$$\Delta H_2 = 5 \Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Zn, s}) = 5 \times 7\,322 = 36\,610 \text{ J}.$$

$$\Delta H_3 = 5 \int_{692,73}^{1\,180,17} C_p^0(\text{Zn, l}) dT = 5 \times 31,38(1\,180,17 - 692,73) = 76\,479 \text{ J}.$$

$$\Delta H_4 = 5 \times \Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Zn, l}) = 5 \times 115\,311 = 576\,555 \text{ J}.$$

$$\Delta H_5 = 5 \int_{1\,180,17}^{1\,200} C_p^0(\text{Zn, g}) dT = 5 \times 20,79(1\,200 - 1\,180,17) = 2\,061 \text{ J}.$$

$$\Delta H = \sum_{i=1}^5 \Delta H_i = 746 \text{ kJ}.$$

## Méthode n° 2

### Comment calculer la température atteinte lors d'une transformation isobare rapide ?

#### Calcul d'une température de flamme adiabatique.

Ce problème se pose lorsqu'on étudie une réaction exothermique rapide se produisant dans un réacteur isobare dans des conditions adiabatiques.

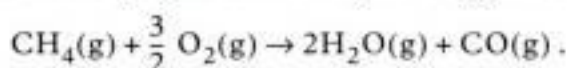
#### → Savoir faire

- ① Écrire l'équation bilan de la transformation en précisant l'état physique des produits et faire un bilan de matière à l'état initial et après combustion.
- ② Calculer à la température initiale la chaleur dégagée par la combustion en tenant compte des pertes thermiques éventuelles.
- ③ Calculer la chaleur nécessaire pour porter les produits de la combustion et les réactifs en excès de la température initiale à la température de flamme  $T_f$ .
- ④ Écrire l'équation en  $T_f$  en supposant que la somme de ces deux transferts thermiques est nulle (transformation adiabatique).
- ⑤ Résoudre l'équation : on obtient  $T_f$ .



## → Application

Le méthane réagit dans l'air avec la proportion théorique d'oxygène selon l'équation bilan :



En admettant que 10 % de la chaleur dégagée par la réaction soient perdus, déterminer la température atteinte, dite température de flamme, lorsqu'on fait réagir, sous  $p^0$ , du méthane avec la quantité d'air nécessaire à sa disparition complète.

Les gaz sont pris initialement à 25 °C.

Données :

$$\Delta_f H^0(\text{CO}, \text{g}) = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) = +40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_f H^0(\text{CH}_4, \text{g}) = -74,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -245,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Capacités calorifiques à pression constante  $C_p^0$  en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  :

$$\text{— pour } \text{N}_2(\text{g}) : C_p^0 = 27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3} T;$$

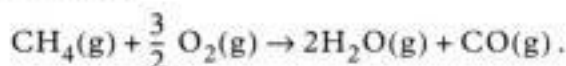
$$\text{— pour } \text{CO}(\text{g}) : C_p^0 = 28,42 + 4,10 \cdot 10^{-3} T;$$

$$\text{— pour } \text{H}_2\text{O}(\text{g}) : C_p^0 = 30,01 + 10,71 \cdot 10^{-3} T.$$

L'air est formé de 20 % de dioxygène et de 80 % de diazote en volume.

## Solution

❶ Équation bilan de la combustion :



On part d'une mole de méthane, de 1,5 mole de dioxygène et de  $1,5 \times 4 = 6$  moles de diazote :

	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$
Bilan initial en mole :	1	1,5	0	0
Bilan final en mole :	0	0	2	1

Après combustion, il reste : 2 moles d'eau vapeur, 1 mole de monoxyde de carbone et 6 moles de diazote.

❷ Application de la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{comb}} H^0(298 \text{ K}) &= 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + \Delta_f H^0(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_4, \text{g}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^0(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= 2 \times (-245,1) - 110,5 + 74,8 - 0 = -525,9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\text{D'où } \Delta_{\text{comb}} H = \xi_f \Delta_{\text{comb}} H^0 = 1 \times (-525,9) = -525,9 \text{ kJ}.$$

Pour déterminer  $\xi_f$  il faut appliquer la définition de  $\xi$  pour une espèce B :

$$n_B(\xi) = n_B(0) + \nu_B \xi.$$

On a alors par exemple pour  $\text{CH}_4$  :

$$0 = 1 - 1 \times \xi_f \Rightarrow \xi_f = 1.$$

Or les 10 % de chaleur dégagée constituent des pertes thermiques :

$$\Delta H = -525,9 \times \frac{90}{100} = -473,31 \text{ kJ}.$$



- ④ L'eau gaz (2 moles) à 25 °C passe sous forme d'eau gaz à  $T_f$  :

$$\Delta H_1 = 2 \times \int_{298}^{T_f} C_p^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dT.$$

Le monoxyde de carbone (1 mole) passe de 25 °C à  $T_f$  :

$$\Delta H_2 = 1 \times \int_{298}^{T_f} C_p^0(\text{CO}, \text{g}) dT$$

Le diazote (6 moles) passe de 25 °C à  $T_f$  :

$$\Delta H_3 = 6 \times \int_{298}^{T_f} C_p^0(\text{N}_2, \text{g}) dT$$

- ⑤ Transformation adiabatique :

$$\Delta H + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

- ⑥ Équation calorimétrique :

$$\begin{aligned} -473\,310 + 2 \left[ 30,01(T_f - 298) + \frac{10,71}{2} \cdot 10^{-3}(T_f^2 - 298^2) \right] \\ + 1 \left[ 28,42(T_f - 298) + \frac{4,10 \cdot 10^{-3}}{2} (T_f^2 - 298^2) \right] \\ + 6 \left[ 27,88(T_f - 298) + \frac{4,27 \cdot 10^{-3}}{2} (T_f^2 - 298^2) \right] = 0 \end{aligned}$$

Soit  $0,025\,57T_f^2 + 255,7T_f - 551\,785 = 0$ .

D'où  $T_f = 1\,825\text{ K}$ .

# Exercices

Dans les énoncés, les enthalpies standard de formation sont données à  $T = 298 \text{ K}$ .

## Vrai ou faux ?

### Ex. 1

Soit la réaction  $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$ .

- a) L'état standard du chlore est  $\text{Cl}(\text{g})$ .
- b) Le  $\Delta_f H^\circ$  associé à cette réaction est égal à :  $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}, \text{g})$ .

### Ex. 2

À chaque équation bilan, on peut associer  $\Delta_f H^\circ$  (produit) :

- a)  $\text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g})$  ;
- b)  $2\text{Si}(\text{s}) + 4\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SiCl}_4(\text{g})$  ;
- c)  $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$  ;
- d)  $2\text{Cr}(\ell) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$  ;
- e)  $\text{SO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\ell)$ .

## Niveau 1

### Calorimétrie

### Ex. 3 Enthalpie de dissolution de $\text{CaCl}_2(\text{s})$

Lorsque l'on dissout 3,0 g de  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  dans 150 ml d'eau placés dans un calorimètre adiabatique, la température de la solution passe de 22,4 °C à 25,8 °C.

- a) Écrire l'équation de la transformation.
- b) Déterminer l'enthalpie molaire de dissolution de  $\text{CaCl}_2(\text{s})$ .
- c) S'agit-il d'une réaction endo ou exothermique ?

Données :  $c(\text{solution}) = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  ;  
 $M(\text{CaCl}_2) = 111 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Ex. 4 Enthalpie de précipitation de $\text{AgCl}(\text{s})$

Dans un vase calorimétrique adiabatique, on ajoute 50 ml d'une solution à  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$  à 24,10 °C dans 100 mL d'une solution à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  à 24,10 °C. La température du milieu passe à 25,15 °C.

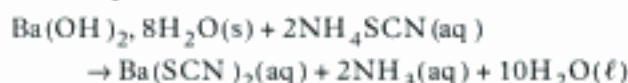
- a) Écrire l'équation de la transformation.

- b) Quelle est la chaleur dégagée par la réaction ?
- c) En déduire l'enthalpie standard molaire de la réaction de précipitation.
- d) S'agit-il d'une réaction endo ou exothermique ?

Donnée :  $c(\text{solution}) = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ .

### Ex. 5 Enthalpie d'une réaction acido-basique

On considère la transformation traduite par la réaction d'équation bilan :



Pour la réaliser, on ajoute 3,15 g de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  dans la solution de 1,52 g de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  dans 100 g d'eau. La température du milieu réactionnel diminue de 3,1 °C.

- a) Écrire l'équation bilan précédente en faisant apparaître les espèces ayant vraiment réagi.
- b) Comment faire apparaître une réaction acide-base dans le bilan précédent ?
- c) Déterminer l'enthalpie molaire standard de la réaction écrite en a).
- d) S'agit-il d'une réaction endo ou exothermique ?
- e) Les réactions acide-base sont en général exothermiques, quelle est l'étape responsable de la réponse d) ?

Données :  $c(\text{solution}) = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  ;

$M(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) = 315 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$M(\text{NH}_4\text{SCN}) = 76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Relation de Hess

### Ex. 6 Une réaction d'isomérisation

Déterminer l'enthalpie de la réaction d'isomérisation du butane  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  en 2-méthylpropane à l'aide des données suivantes :

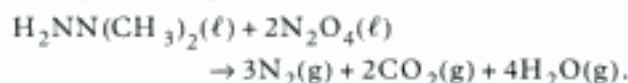
$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -2\,877,13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{isoC}_4\text{H}_{10}) = -2\,868,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$\Delta_{\text{comb}} H^\circ$  : enthalpie standard de combustion.

### Ex. 7 Propulsion de fusées

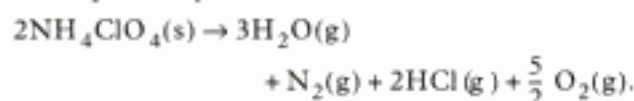
a) Le module lunaire Eagle qui se posa sur la Lune et revint à la capsule Apollo, était propulsé grâce à l'énergie libérée par la réaction suivante :





Évaluer l'enthalpie standard de réaction par kilogramme de mélange sachant que celui-ci est réalisé à partir des conditions stœchiométriques.

b) Le perchlorate d'ammonium est utilisé dans les fusées porteuses de la navette spatiale. La réaction de décomposition peut s'écrire :



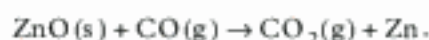
Évaluer son enthalpie standard de décomposition par kilogramme.

On donne les enthalpies standard de formation en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  :

Espèce	$\text{H}_2\text{NNMe}_2$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$	51,6	9,7	-241,8
Espèce	$\text{CO}_2$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4$	$\text{HCl}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$	-393,5	-290,5	-92,3

### Ex. 8 Réduction de l'oxyde de zinc

Elle est basée sur la réaction :



Selon la température à laquelle on opère, le zinc obtenu peut être solide, liquide ou vapeur.

Calculer la variation d'enthalpie standard de cette réaction à l'aide des données suivantes :

$$T_{\text{fus}}(\text{Zn}, \text{s}) = 692,7 \text{ K} ; \quad T_{\text{éb}}^\circ = 1\,180 \text{ K}.$$

On prendra  $\Delta_f C_p^\circ = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Composé	$\text{Zn}(\text{s})$	$\text{Zn}(\ell)$	$\text{Zn}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	6,67	121,44
Composé	$\text{ZnO}(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-347,98	-110,54	-393,5

### Ex. 9 Enthalpie standard de formation des ions halogénures gazeux

a) Écrire l'équation bilan de la formation de  $\text{X}^-(\text{g})$ .

b) Déterminer grâce à un cycle enthalpique  $\Delta_f H^\circ(\text{X}^-, \text{g})$  en utilisant les données suivantes :

$$\Delta_f H^\circ(\text{Br}_2, \text{g}) = 32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{I}_2, \text{g}) = 62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			
$\text{X}_2(\text{g}) = 2\text{X}(\text{g})$	158	242	192	152
$\text{X}(\text{g}) + \text{e}^- = \text{X}^-(\text{g})$	-334	-355	-331	-302
Halogène X	F	Cl	Br	I

### Ex. 10 Enthalpie standard de formation de la vapeur d'eau

Calculer à  $130^\circ\text{C}$  :  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ .

Données :

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -285,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell, 100^\circ\text{C}) = +40,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$C_p^\circ \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\text{H}_2(\text{g}) = 28,87 + 3,5 \cdot 10^{-3} T ;$$

$$\text{O}_2(\text{g}) = 27,17 + 4 \cdot 10^{-3} T ;$$

$$\text{H}_2\text{O}(\ell) = 75,3 ; \quad \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 34,06 + 2 \cdot 10^{-3} T.$$

## Niveau 2

### Ex. 11 Réduction de l'oxyde de chrome III

a) Écrire l'équation bilan de la réduction d'une mole de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par l'aluminium à  $300 \text{ K}$ .

b) L'enthalpie standard de cette réaction vaut  $-560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On mélange  $0,9$  mole de  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$  et  $1,8$  mole d' $\text{Al}(\text{s})$  à  $300 \text{ K}$ .

On amorce la réaction qui est instantanée.

Les produits sont obtenus à l'état liquide, quelle est leur température finale ?

Données :

$$C_p^\circ(\text{Cr}, \text{s ou } \ell) = 40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$C_p^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s ou } \ell) = 120 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Cr}, \text{s}) = +20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{à } T_{\text{fus}} = 1\,910^\circ\text{C} ;$$

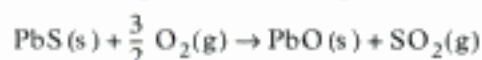
$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) = +110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{à } T_{\text{fus}} = 2\,050^\circ\text{C}.$$

Mines-Ponts PC.

### Ex. 12 Grillage du sulfure de plomb

Cette réaction se produit selon l'équation bilan :



a) Calculer  $\Delta_f H^\circ(650 \text{ K})$ .

b) On part d'un mélange stœchiométrique de  $\text{PbS}(\text{s})$  et d'air ( $20\% \text{ O}_2$  et  $80\% \text{ N}_2$ ).

Quelle est la température maximale atteinte lors du grillage isobare de  $\text{PbS}$  ?

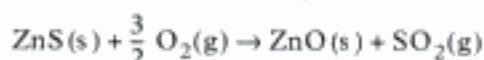
Données :

Espèce	$C_p^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
PbS	49,5	-120,4
$\text{O}_2$	34,2	0
$\text{N}_2$	31,2	0
PbO	45,8	-217,9
$\text{SO}_2$	51,5	-296,9

ENSAM

### Ex. 13 Métallurgie du zinc par voie sèche Grillage de la blende

Cette opération consiste à brûler la blende dans l'air pour la transformer suivant l'équation :



Cette réaction se fait à 1 350 K. On cherche à déterminer si elle peut être auto-entretenue, c'est-à-dire si la chaleur produite par la réaction est suffisante pour porter les réactifs de la température ambiante à la température de la réaction.

a) À l'aide des données thermodynamiques ci-dessous, calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction de grillage à 1 350 K. On considérera les capacités calorifiques comme indépendantes de la température dans le domaine envisagé.

b) On suppose d'abord que le minerai n'est formé que de sulfure de zinc. À quelle température serait porté un mélange stœchiométrique formé d'une mole de ZnS et de la quantité d'air appropriée, initialement à 298 K, par la chaleur dégagée lors du grillage à 1 350 K du ZnS dans les conditions standard ?

On considérera l'air comme un mélange de 1 mole de  $\text{O}_2$  et de 4 moles de  $\text{N}_2$ .

Conclure sur la possibilité de caractère auto-entretenue de la réaction.

c) En réalité, la blende utilisée n'est pas pure. Elle est associée à une gangue que nous admettrons constituée de silice  $\text{SiO}_2$ . Quelle doit être dans ce cas la teneur minimale en ZnS du minerai pour que la réaction soit auto-entretenue ? On donnera la réponse en gramme de ZnS pour cent grammes de minerai.

Données thermodynamiques à 298 K :

Composé	ZnS(s)	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-202,92	0
$C_p^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	58,05	34,24
Composé	ZnO(s)	$\text{SO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-347,98	-296,90
$C_p^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	51,64	51,10

Masses molaires :

•  $M(\text{SiO}_2) = 60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

•  $M(\text{ZnS}) = 97,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Composé	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{SiO}_2(\text{s})$
$C_p^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	30,65	72,5

(ENS)

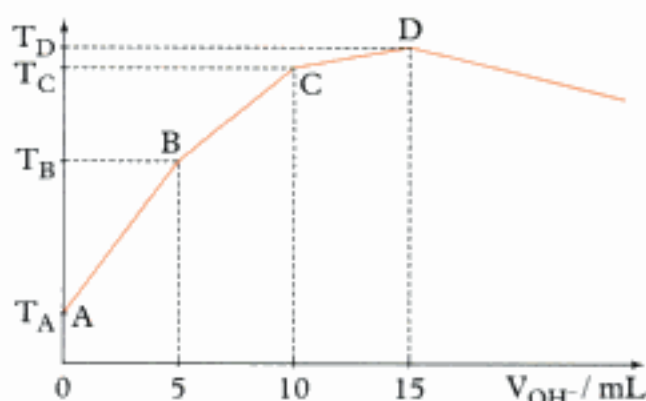
### Ex. 14 Titrage thermométrique de l'acide phosphorique

Un étudiant réalise l'expérience suivante pour déterminer les enthalpies standard successives d'ionisation de l'acide phosphorique :

Dans un calorimètre adiabatique, il verse  $V_A = 100 \text{ mL}$  d'une solution d'acide phosphorique à  $C_A = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , puis il verse dans la burette une solution de soude à  $C_B = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Un agitateur en verre et un thermomètre au  $1/20^\circ \text{C}$  sont placés dans le calorimètre.

L'étudiant verse ensuite la solution de soude dans la solution agitée, attend que l'équilibre thermique soit réalisé et note la température. Il obtient le thermogramme suivant :



La mesure des températures aux points de changement de pente fournit :

$$T_A = 18,15^\circ \text{C} ; \quad T_B = 21,15^\circ \text{C} ;$$

$$T_C = 23,25^\circ \text{C} ; \quad T_D = 24,90^\circ \text{C}.$$

La capacité thermique de la solution et du calorimètre sera supposée constante au cours du titrage et égale à  $250 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

a) Écrire les équations bilan des trois réactions successives (1), (2) et (3) se produisant au cours du dosage.

b) Déterminer les transferts thermiques à pression constante mis en jeu au cours des trois étapes du titrage.

c) Ramener ces trois transferts à l'échange d'une mole de matière. Les trois enthalpies standard de réaction sont notées  $\Delta_R H_i^\circ$  avec  $i = 1, 2$  et  $3$ .

d) Dans chaque domaine de la courbe de titrage on considère que l'équation bilan précédemment écrite peut en fait être considérée comme la somme des deux équations :

– ionisation partielle de la forme acide libérant la forme basique correspondante, cette réaction mettant en jeu l'enthalpie standard  $\Delta_{\text{ion}} H_i^\circ$  avec  $i = 1, 2$  et  $3$ .  
– réaction des ions oxonium libérés avec les ions hydroxyde ajoutés :



Calculer les enthalpies d'ionisation successives  $\Delta_{\text{ion}} H_i^\circ$  avec  $i = 1, 2$  et  $3$  de l'acide phosphorique.

Données : L'acide phosphorique est un triacide mettant en jeu les couples successifs  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ .



## Indications

### Ex. 7 Ex. 8

Utiliser la relation de Hess  $\Delta_r H^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^0$ .

### Ex. 9

La formation de  $X^-(g)$  se fait à partir de  $X_2$  dans l'état standard, il faut ensuite faire un cycle enthalpique.

### Ex. 10

Établir un cycle enthalpique :

état initial :  $H_2 + \frac{1}{2} O_2$  ;

état final  $H_2O$  à  $130^\circ C$  ;

on porte ensuite les réactifs à  $130^\circ C$  et on effectue la suite des transformations qui permettent de passer de  $H_2O(l)$  (à  $25^\circ C$ ), à  $H_2O(g)$  (à  $130^\circ C$ ).

### Ex. 11

On a les couples d'oxydoréduction  $Al/Al_2O_3$  et  $Cr/Cr_2O_3$ .

Le bilan enthalpique des transformations des produits et du transfert thermique est nul car la transformation est adiabatique.

Ne pas oublier les enthalpies de fusion.

### Ex. 12 Ex. 13

Bilan enthalpique nul, cela permet d'atteindre  $T_{max}$ .

# Solutions des exercices

## Vrai ou faux ?

### Exercice 1

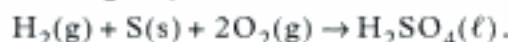
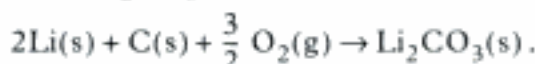
- a) **Faux** : l'état standard de l'élément chlore est la molécule de dichlore sous 1 bar.  
b) **Faux** : il y a formation de deux atomes de chlore :  $\Delta_f H^0 = 2\Delta_f H^0(\text{Cl}, \text{g})$ .

### Exercice 2



L'enthalpie de formation d'un produit est associée à l'équation bilan de formation d'une mole de ce produit à partir de ses éléments pris dans leur état standard.

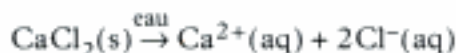
- a) **Vrai** : on forme une mole de  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  à partir de  $\text{N}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})$ . Les éléments sont tous dans leur état standard.  
b) **Faux** : on forme deux moles de  $\text{SiCl}_4(\text{g})$  et non une.  
c) **Faux** : réaction de formation de  $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$  :  
d) **Faux** : l'état standard du chrome est l'état solide.  
e) **Faux** : réaction de formation de  $\text{H}_2\text{SO}_4(\ell)$  :



## Exercices de niveau 1

### Exercice 3

- a) Il s'agit de la mise en solution d'un sel soluble :



- b) On a dissous :  $n = \frac{3}{111} = 2,7 \cdot 10^{-2}$  mol de  $\text{CaCl}_2$ .

Équation calorimétrique :  $Q_{\text{diss}} + mc\Delta\theta = 0$ .

$$m = 150 + 3 = 153 \text{ g} ; c = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} ; \Delta\theta = 3,4 ^\circ\text{C}.$$

$$Q_{\text{diss}} = -mc\Delta\theta = -153 \times 4,18 \times 3,4 = -2\,174 \text{ J}.$$

$$\text{Or } Q_{\text{diss}} = \Delta H_{\text{diss}}, \text{ avec } \Delta H_{\text{diss}} = n\Delta_{\text{diss}} H^0.$$

$$\text{D'où } \Delta_{\text{diss}} H^0 = \frac{\Delta H_{\text{diss}}}{n} = -\frac{2\,174}{2,7 \cdot 10^{-2}} = -80,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- c)   $\Delta H^0 < 0$ , la réaction est exothermique et dégage de la chaleur.  
 $\Delta H^0 > 0$ , la réaction est endothermique et absorbe de la chaleur.

La dissolution du chlorure de calcium est une **réaction exothermique** qui dégage de la chaleur car  $\Delta_{\text{diss}} H^0 < 0$ .

## Exercice 4

- a) Il s'agit de la précipitation de  $\text{AgCl(s)}$  à partir de ses ions hydratés :



- b) Équation calorimétrique :  $Q_{\text{préc}} + mc\Delta\theta = 0$ .

Masse de la solution  $m = 50 + 100 = 150 \text{ g}$  ;

$$c = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} ; \Delta\theta = 1,05 ^\circ\text{C} \Rightarrow mc\Delta\theta = 150 \times 4,18 \times 1,05 = + 658,4 \text{ J}$$

Donc

$$Q_{\text{préc}} = - 658,4 \text{ J}$$

- c) Effectuons un bilan matière :

	$\text{Ag}^+$	+	$\text{Cl}^-$	$\rightarrow$	$\text{AgCl}$
Quantités initiales/mol	$0,1 \times 0,1 = 10^{-2}$		$0,2 \times 0,05 = 10^{-2}$		
Quantités finales/mol	$\varepsilon$		$\varepsilon$		$10^{-2}$

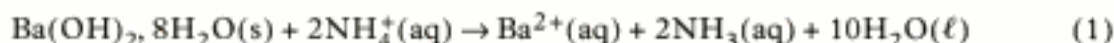
L'avancement final est donc  $\xi_f = 10^{-2} \text{ mol}$ .

$$Q_{\text{préc}} = \Delta H = \xi_f \Delta_R H^0 \Rightarrow \Delta_R H^0 = \frac{\Delta H}{\xi_f} = \frac{- 658,4}{0,01} = - 65,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- d) Il s'agit d'une **réaction exothermique** ( $\Delta_R H^0 < 0$ ) : la formation du cristal de  $\text{AgCl(s)}$  à partir de ses ions hydratés dégage de la chaleur.

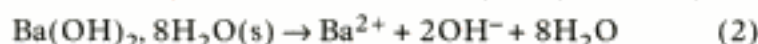
## Exercice 5

- a) En solution aqueuse, le thiocyanate d'ammonium est sous forme d'ions  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  et  $\text{SCN}^-(\text{aq})$ , de même pour le thiocyanate de baryum  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$  et  $2\text{SCN}^-(\text{aq})$ . On peut donc omettre les ions thiocyanate dans l'équation bilan :



- b) Les ions  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  sont la forme acide dans le couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

On peut donc d'abord envisager la dissociation de l'hydroxyde de baryum solide :



puis la réaction des ions hydroxyde sur les ions ammonium



- c) Équation calorimétrique :  $Q_R + mc\Delta\theta = 0$ .

$$m = 100 + 3,15 + 1,52 = 104,67 \text{ g} ; c = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} ; \Delta\theta = - 3,1 ^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow Q_R = - mc\Delta\theta = - 104,67 \times 4,18 \times (- 3,1) = + 1\,356 \text{ J}.$$

$$\text{Quantités initiales : } n(\text{Ba(OH)}_2, 8\text{H}_2\text{O}) = \frac{3,15}{315} = 10^{-2} \text{ mol} ; n(\text{NH}_4^+) = \frac{1,52}{76} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

Les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation bilan, donc  $\xi_f = 0,01 \text{ mol}$ .

$$Q_R = \Delta H = \xi_f \Delta_R H^0 \Rightarrow \Delta_R H^0 = \frac{\Delta H}{\xi_f} = \frac{1\,356}{0,01} = + 135,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- d) Il s'agit d'une **réaction endothermique** car  $\Delta_R H^0 > 0$ .

- e) La réaction (3) est une réaction acide-base, donc exothermique.

La dissociation de l'hydroxyde de baryum en ses ions hydratés (réaction (2)) est donc une étape endothermique.

Hidden page

$$\Delta_f H_2^0 = +347,98 + 110,54 - 393,5 + 6,67 = 71,69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

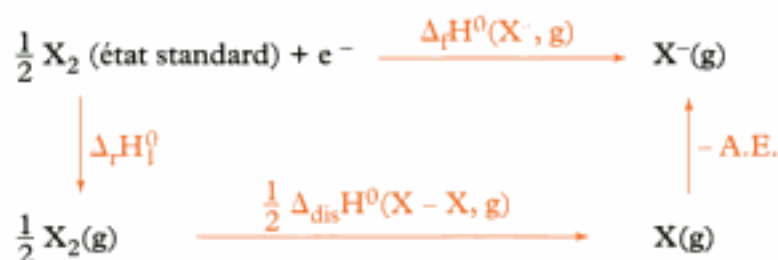
•  $T \geq 1\,180 \text{ K}$  : le zinc est sous forme gazeuse :  $\text{ZnO(s)} + \text{CO(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{Zn(g)}$ .

$$\Delta_f H_3^0 = +347,98 + 110,54 - 393,5 + 121,44 = 186,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### Exercice 9

a)  $\frac{1}{2} \text{X}_2(\text{état standard}) + e^- \rightarrow \text{X}^-(\text{g}) \quad \Delta_f H^0(\text{X}^-, \text{g})$ .

b) Cycle enthalpique permettant de déterminer  $\Delta_f H^0(\text{X}^-, \text{g})$  :



$$\text{D'où : } \Delta_f H^0(\text{X}^-, \text{g}) = \Delta_f H_1^0 + \frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{X}_2, \text{g}) - \text{A.E.}(\text{X}, \text{g}).$$

Sachant que  $\Delta_f H_1^0 = \frac{1}{2} \Delta_f H^0(\text{X}_2, \text{g})$ , on en déduit :

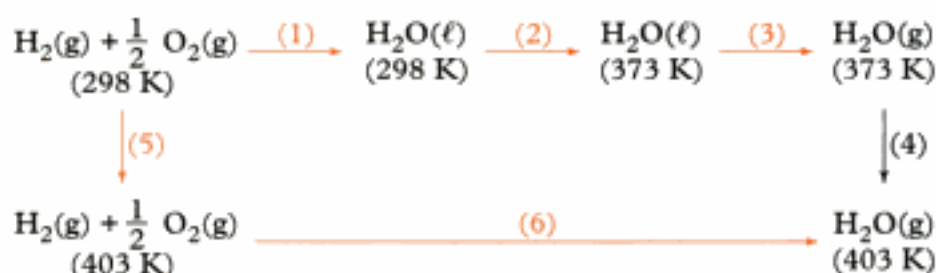
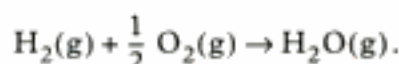
Halogène	F	Cl	Br	I
$\Delta_f H_1^0$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	16	31
$\frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{X}_2, \text{g})$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	79	121	96	76
A.E.(X, g) en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	+ 334	+ 355	+ 331	+ 302
$\Delta_f H^0(\text{X}^-, \text{g})$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	- 255	- 234	- 219	- 195



L'état standard du difluor et du dichlore est l'état gazeux, donc pour ces deux éléments :  $\Delta_f H_1^0 = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Exercice 10

Envisageons un cycle enthalpique faisant apparaître l'équation bilan, à  $130^\circ \text{C}$  :



Enthalpies standard mises en jeu dans les différentes transformations :

$$(1) : \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) ; (2) : \int_{298}^{373} C_p^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) dT = 5\,648 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$(3) : \Delta_{\text{vap}} H^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) ; (4) : \int_{373}^{403} C_p^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dT = 1\,045 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$



Hidden page

Il reste aussi dans l'état final  $4 \times 1,5 = 6$  moles de diazote.

La réaction se produit à 650 K dans les conditions adiabatiques, d'où :

$$\Delta_r H^0(650 \text{ K}) + \int_{650}^T [C_p^0(\text{PbO}, s) + C_p^0(\text{SO}_2, g) + 6C_p^0(\text{N}_2, g)] dT = 0.$$

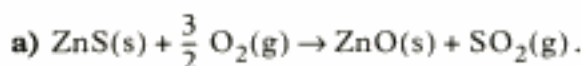


Ne pas oublier l'azote dans le calcul de  $\Delta_r C_p^0$ .

Application numérique :

$$-395\,800 + 284,1(T - 650) = 0 \quad ; \text{ soit } T_{\text{max}} = 2\,043 \text{ K}.$$

### Exercice 13



Relation de Hess :  $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = \Delta_f H^0(\text{ZnO}, s) + \Delta_f H^0(\text{SO}_2, g) - \Delta_f H^0(\text{ZnS}, s)$   
 $= -441,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Relation de Kirchhoff :  $\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0.$

Pour l'équation bilan :  $\Delta_r C_p^0 = C_p^0(\text{ZnO}) + C_p^0(\text{SO}_2) - C_p^0(\text{ZnS}) - \frac{3}{2} C_p^0(\text{O}_2)$   
 $\Delta_r C_p^0 = -6,67 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

D'où  $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT.$

$\Delta_r H^0(1\,350 \text{ K}) = -441,96 - 6,67 \cdot 10^{-3}(1\,350 - 298) = -448,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$

b) 1 mole de ZnS nécessite l'emploi de 1,5 mole de dioxygène accompagnée de 6 moles de diazote.

Capacité calorifique de ce mélange :

$$C_p = C_p^0(\text{ZnS}) + 1,5C_p^0(\text{O}_2) + 6C_p^0(\text{N}_2) = 293,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Équation calorimétrique :  $C_p(T - 298) + 1 \times \Delta_r H^0(1\,350) = 0.$

Soit  $T_f = 1\,829 \text{ K}$  : la réaction est donc auto-entretenue ( $T_f > 1\,350 \text{ K}$ ).

c) Le minerai contient  $m$  g de ZnS et  $(100 - m)$  g de  $\text{SiO}_2$ , soit en quantités de matière :

$$n(\text{ZnS}) = \frac{m}{97,5} ; \quad n(\text{SiO}_2) = \frac{100 - m}{60,1}.$$

La capacité calorifique du mélange devient en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$  :

$$C_p = \frac{m}{97,5} \times 293,31 + \frac{100 - m}{60,1} \times 72,5.$$

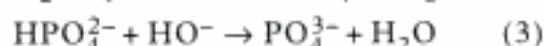
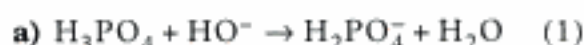
Pour que la réaction soit auto-entretenue, il suffit que ce mélange initial puisse être amené à 1 350 K grâce à la chaleur libérée par la combustion de  $\frac{m}{97,5}$  mole de ZnS.

D'où l'équation calorimétrique :

$$\left( \frac{m}{97,5} \times 293,31 + \frac{100 - m}{60,1} \times 72,5 \right) (1\,350 - 298) + \frac{m}{97,5} \times \Delta_r H^0(1\,350) = 0.$$

On en tire :  $m = 46,8 \text{ g de ZnS}$  pour 100 g de minerai.

## Exercice 14



b) Le calorimètre étant adiabatique, nous avons la relation :

$$Q_{R_i} + Q_{\text{solution}} = 0 \text{ avec } Q_{R_i} = -Q_{\text{solution}} = -C\Delta\theta_i.$$

Réaction (1) :  $Q_{R_1} = -250(21,15 - 18,15) = -750 \text{ J}$  ;

Réaction (2) :  $Q_{R_2} = -250(23,25 - 21,15) = -527 \text{ J}$  ;

Réaction (3) :  $Q_{R_3} = -250(24,90 - 23,25) = -413 \text{ J}$  .

c) Pour chaque réaction, il y a équivalence entre la quantité d'ions hydroxyde ajoutée et la quantité initiale d'acide :

Soit  $V_B$  le volume de soude ajouté pour chaque réaction :  $V_B = 5 \text{ mL}$  .

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = C_A V_A = 0,1 \times 0,1 = 10^{-2} \text{ mol} ;$$

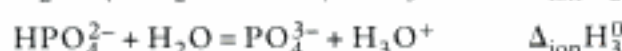
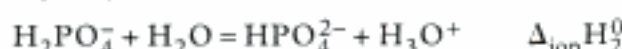
$$n(\text{OH}^-) = C_B V_B = 2 \times 0,005 = 10^{-2} \text{ mol} .$$

Chaque étape du dosage correspond à un avancement final  $\xi_f$  de  $10^{-2} \text{ mol}$  :

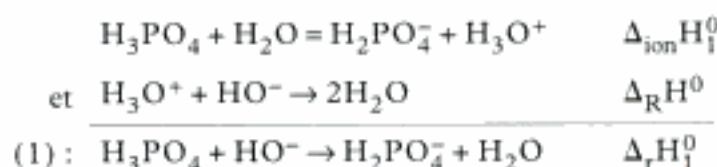
$$Q_{R_i} = \xi_f \Delta_r H_i^0 \Rightarrow \Delta_r H_i^0 = \frac{Q_{R_i}}{\xi_f} .$$

D'où :  $\Delta_r H_1^0 = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\Delta_r H_2^0 = -52,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\Delta_r H_3^0 = -41,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  .

d) On écrit les étapes d'ionisation successives :



Ainsi la réaction (1) apparaît comme la somme des deux réactions :



D'où  $\Delta_r H_1^0 = \Delta_{\text{ion}} H_1^0 + \Delta_R H^0$  ou  $\Delta_{\text{ion}} H_1^0 = \Delta_r H_1^0 - \Delta_R H^0$  .

On en déduit :

$$\Delta_{\text{ion}} H_1^0 = -75 + 56 = -19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \quad \Delta_{\text{ion}} H_2^0 = -52,7 + 56 = +3,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_{\text{ion}} H_3^0 = -41,3 + 56 = +14,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

# Annexe 1 : La liaison d'hydrogène

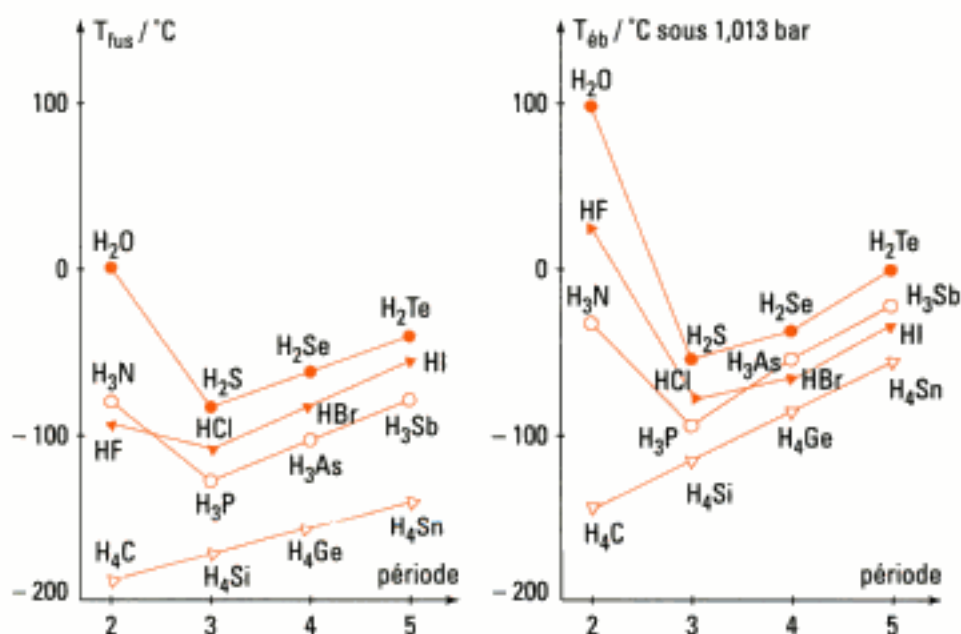
## Mise en évidence expérimentale

Les constantes physiques de certains composés hydrogénés (température de fusion, d'ébullition, chaleur de vaporisation, viscosité et tension superficielle) sont anormalement élevées par rapport à celles de composés homologues.

Nous proposons, sur la figure ci-dessous, l'évolution des températures de fusion et d'ébullition des composés hydrogénés des éléments des groupes 14 à 17.

Les trois composés  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  et  $\text{H}_3\text{N}$  ont des valeurs  $T_{\text{fus}}$  et  $T_{\text{éb}}$  anormalement élevées. Donc, à l'état solide et à l'état liquide, ils présentent, par rapport aux composés hydrogénés de leur groupe, un nouveau type de liaison : la **liaison hydrogène**.

Seuls les atomes d'azote N, d'oxygène O et de fluor F donnent lieu à la formation de liaisons hydrogène.



Évolution des  $T_{\text{fus}}$  et  $T_{\text{éb}}$  des composés hydrogénés des éléments des groupes 14, 15, 16 et 17.

**Énergie de la liaison hydrogène :** elle est comprise entre  $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , c'est-à-dire de 5 % à 10 % d'une liaison de covalence.

## Nature de la liaison hydrogène

Une liaison hydrogène est une **interaction électrostatique relativement énergétique** (quelques dizaines de  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) qui s'établit entre deux groupements d'une même molécule (**liaison intramoléculaire**) ou de deux molécules voisines (**liaison intermoléculaire**).

**Premier groupement : atome d'hydrogène** lié à un atome fortement électronégatif et de petite taille ( $\text{H}-\text{F}$ ,  $\text{H}-\overline{\text{O}}-$ ,  $\text{H}-\overline{\text{N}}-$ ) ; symbole  $\text{A}-\text{H}^{\delta+}$ .

**Deuxième groupement : atome porteur d'une paire électronique libre** ( $-\overline{\text{F}}$  ;  $-\overline{\text{O}}-$  ;  $-\overline{\text{N}}-$ ) ; symbole  $\overline{\text{B}}-$ .

**Formation d'une liaison hydrogène :**  $\text{A}-\text{H}^{\delta+} \cdots \overline{\text{B}}$

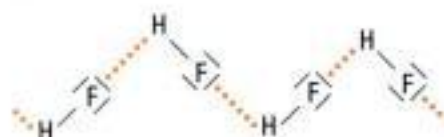
Distance entre A et B : de 260 pm à 290 pm.

## Exemples de composés présentant des liaisons hydrogène à l'état condensé

### Exemple du fluorure d'hydrogène HF :

$$T_{\text{fus}} = -83\text{ }^{\circ}\text{C} ; \quad T_{\text{éb/p}^{\circ}} = 19,5\text{ }^{\circ}\text{C} .$$

HF est polymérisé à l'état solide et liquide. Il y a création de chaînes  $(\text{HF})_n$  avec  $\langle E_{\text{H} \cdots \text{F}} \rangle = 140\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;



Structure en chaîne de HF.

### Exemple de l'eau $\text{H}_2\text{O}$ :

$$T_{\text{fus}} = 0\text{ }^{\circ}\text{C} ; \quad T_{\text{éb/p}^{\circ}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C} .$$

Il existe des liaisons hydrogène dans l'eau liquide et l'eau solide (glace).

Dans la glace  $\langle E_{\text{O} \cdots \text{H}} \rangle = 25\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  .

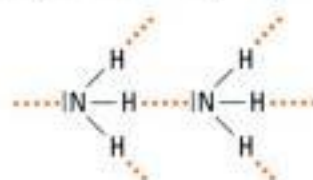
Dans l'eau  $\langle E_{\text{O} \cdots \text{H}} \rangle = 19\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  .

Conséquences de ces liaisons hydrogène : l'eau est un liquide fortement associé, les molécules d'eau sont réunies sous forme d'agrégats  $(\text{H}_2\text{O})_n$  .

### Exemple de l'ammoniac $\text{NH}_3$ :

$$T_{\text{fus}} = -77,7\text{ }^{\circ}\text{C} ; \quad T_{\text{éb/p}^{\circ}} = -33,35\text{ }^{\circ}\text{C} .$$

La formation des liaisons hydrogène donne un cristal d'ammoniac et un liquide ammoniac associés par liaisons hydrogène :



Liaisons hydrogène dans l'ammoniac.

La très grande énergie de la liaison hydrogène dans le fluorure d'hydrogène explique le caractère d'acide faible de HF ( $\text{p}K_a = 3,2$ ). La réaction avec l'eau donne lieu à un équilibre, car seul un certain pourcentage de molécules HF réagit avec les molécules d'eau, incapables de rompre les liaisons hydrogène intermoléculaires dans HF.



## Annexe 2 : Constantes d'acidité de quelques couples acide-base

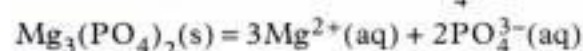
À l'équilibre  $A = H^+ + B$ , on associe  $K_a = [H^+] \times [B]/[A]$  et  $pK_a = -\log_{10} K_a$

Nom de l'acide - Couple	$pK_a$	Nom de l'acide - Couple	$pK_a$
a. acétique $CH_3COOH/CH_3COO^-$	4,74	hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2(s)/HPbO_2^-$	<u>15,7</u>
hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3(s)/AlO_2^-$	<u>12,4</u>	a. nitreux $HNO_2/NO_2^-$	3,35
ion aluminium $[Al(H_2O)_6]^{3+}/[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	4,96	a. oxalique $H_2C_2O_4/H_2C_2O_4^-$ $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$	1,42 4,30
ion ammonium $NH_4^+/NH_3$	<u>9,25</u>	a. periodique $HIO_4/IO_4^-$	1,64
hydroxyde d'antimoine $Sb(OH)_3(s)/SbO_2^-$	<u>11,0</u>	phénol $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$	<u>10,0</u>
a. arsénique $H_3AsO_4/H_2AsO_4^-$ $H_2AsO_4^-/HAsO_4^{2-}$ $HAsO_4^{2-}/AsO_4^{3-}$	2,22 7,0 <u>11,5</u>	a. phosphorique $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ $HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$	<u>2,12</u> 7,21 <u>12,0</u>
a. benzoïque $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$	<u>4,18</u>	a. phosphoreux $H_3PO_3/H_2PO_3^-$ $H_2PO_3^-/HPO_3^{2-}$	1,80 6,2
a. borique $H_3BO_3/H_2BO_3^-$	<u>9,22</u>	a. silicique $H_2SiO_3/HSiO_3^-$ $HSiO_3^-/SiO_3^{2-}$	<u>9,49</u> <u>11,80</u>
a. carbonique $H_2CO_3/HCO_3^-$ $HCO_3^-/CO_3^{2-}$	6,38 <u>10,32</u>	a. sulfamique $HNH_2SO_3/NH_2SO_3^-$	0,96
a. monochloroéthanoïque $ClCH_2COOH/ClCH_2COO^-$	2,85	a. sulfurique $H_2SO_4/HSO_4^-$ $HSO_4^-/SO_4^{2-}$	-2,00 1,92
a. chromique $H_2CrO_4/HCrO_4^-$ $HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$	1,0 6,49	a. sulfureux $H_2SO_3/HSO_3^-$ $HSO_3^-/SO_3^{2-}$	1,89 7,25
hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2(s)/HCuO_2^-$ $HCuO_2^-/CuO_2^{2-}$	<u>15,82</u> <u>13,1</u>	a. tartrique $H_2C_4H_4O_6/HC_4H_4O_6^-$ $HC_4H_4O_6^-/C_4H_4O_6^{2-}$	2,96 <u>4,16</u>
a. dichloroéthanoïque $Cl_2CHCOOH/Cl_2CHCOO^-$	1,26	a. thiocyanique $HSCN/SCN^-$	0,85
a. méthanoïque $HCOOH/HCOO^-$	3,68	a. thiosulfurique $H_2S_2O_3/HS_2O_3^-$ $HS_2O_3^-/S_2O_3^{2-}$	1,70 2,49
a. cyanhydrique $HCN/CN^-$	<u>9,4</u>	hydroxyde d'étain (II) $Sn(OH)_2(s)/HSnO_2^-$	<u>14,4</u>
a. fluorhydrique $HF/F^-$	<u>3,16</u>	a. trichloroéthanoïque $Cl_3CCOOH/Cl_3CCOO^-$	0,89
peroxyde d'hydrogène $H_2O_2/HO_2^-$	<u>11,62</u>	hydroxyde de zinc (II) $Zn(OH)_2/HZnO_2^-$ $HZnO_2^-/ZnO_2^{2-}$	<u>9,57</u> <u>12,7</u>
a. sulfhydrique $H_2S/HS^-$ $HS^-/S^{2-}$	7,00 <u>14,00</u>	ion Zn (II) $[Zn(H_2O)_4]^{2+}/[Zn(H_2O)_3(OH)]^+$	<u>9,60</u>
a. hypochloreux $HClO/ClO^-$	7,49		
ion fer (III) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}/[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	3,05		

## Annexe 3 : Produits de solubilité de quelques sels peu solubles

Lecture du tableau :

À l'intersection de la colonne  $\text{PO}_4^{3-}$  et de la ligne  $\text{Mg}^{2+}$ , on trouve la valeur 12,59.



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}]^3 \times [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 10^{-12,59}.$$

$\begin{matrix} \text{Anion} \\ \text{Cation} \end{matrix}$	$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{Br}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{F}^-$	$\text{I}^-$	$\text{IO}_3^-$	$\text{OH}^-$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}^{2-}$
$\text{Ag}^+$	22	<u>12,3</u>	<u>11,09</u>	<u>9,74</u>	<u>11,72</u>		<u>16,07</u>	7,5	7,7	<u>11,0</u>	<u>17,74</u>	<u>4,8</u>	50
$\text{Al}^{3+}$								32,3		<u>18,2</u>			
$\text{Ba}^{2+}$					<u>9,92</u>	4,62				7,82	38,2	<u>8,82</u>	
$\text{Bi}^{3+}$	<u>9,36</u>						<u>18,1</u>		<u>9,4</u>		<u>22,9</u>		100
$\text{Ca}^{2+}$	<u>18,17</u>		<u>8,16</u>		<u>3,15</u>	<u>10,31</u>		5,77	5,26	<u>8,89</u>	25,0	4,62	
$\text{Co}^{2+}$			<u>12,1</u>						<u>15,6</u>	7,2			21,3
$\text{Co}^{3+}$									42,6				28,1
$\text{Cr}^{3+}$	<u>20,11</u>								30,2		22,6		
$\text{Cu}^+$		<u>8,2</u>		6,49			<u>12</u>		<u>14</u>				<u>48,9</u>
$\text{Cu}^{2+}$			<u>9,6</u>		5,44			<u>7,13</u>	<u>15,6</u>	7,6			35,4
$\text{Cd}^{2+}$	32,7		<u>11,28</u>						<u>13,7</u>	7,82			26,2
$\text{Hg}_2^{2+}$		<u>21,9</u>	<u>16,1</u>	<u>17,96</u>	<u>8,7</u>		28,4	<u>13,7</u>	46	<u>12,7</u>	<u>12,4</u>	6,1	45,0
$\text{Hg}^{2+}$							<u>17,4</u>	<u>12,5</u>	25,5	7,0			50,0
$\text{Mg}^{2+}$	19,68		4,4			<u>8,19</u>			<u>11,05</u>	4,07	<u>12,59</u>		
$\text{Mn}^{2+}$	28,72		<u>10,1</u>						<u>12,7</u>	<u>14,96</u>			<u>13,1</u>
$\text{Ni}^{2+}$	25,51		<u>8,2</u>						<u>15,8</u>				22,0
$\text{Fe}^{2+}$			<u>10,68</u>						<u>14,7</u>	6,7			<u>17,3</u>
$\text{Fe}^{3+}$	20,24								37,2		<u>21,9</u>		88,0
$\text{Pb}^{2+}$		5,34	<u>12,82</u>	<u>4,8</u>	<u>13,7</u>	7,57	<u>8,08</u>	<u>12,6</u>	<u>14,4</u>	<u>9,3</u>	42,1	7,89	27,1
$\text{Zn}^{2+}$	<u>27,9</u>		<u>10,7</u>						<u>16,3</u>	<u>8,82</u>	32,0		<u>22,8</u>



## Annexe 4 : Constantes globales de dissociation de quelques ions complexes

Ligand	Équilibre	$K_d$	$pK_d$
• ammoniac $NH_3$	$[Cd(NH_3)_4]^{2+} = Cd^{2+} + 4NH_3$	$1,9 \times 10^{-7}$	6,72
	$[Co(NH_3)_6]^{3+} = Co^{3+} + 6NH_3$	$2,2 \times 10^{-34}$	33,66
	$[Co(NH_3)_4]^{2+} = Co^{2+} + 4NH_3$	$9 \times 10^{-6}$	5,0
	$[Co(NH_3)_6]^{2+} = Co^{2+} + 6NH_3$	$1,3 \times 10^{-5}$	4,89
	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} = Cu^{2+} + 4NH_3$	$1 \times 10^{-12}$	12,0
	$[Ni(NH_3)_4]^{2+} = Ni^{2+} + 4NH_3$	$1 \times 10^{-8}$	8,0
	$[Ni(NH_3)_6]^{2+} = Ni^{2+} + 6NH_3$	$6 \times 10^{-9}$	8,2
	$[Zn(NH_3)_4]^{2+} = Zn^{2+} + 4NH_3$	$2 \times 10^{-9}$	8,7
	$[Ag(NH_3)]^+ = Ag^+ + NH_3$	$5,0 \times 10^{-4}$	3,30
	$[Ag(NH_3)_2]^+ = Ag^+ + 2NH_3$	$5,9 \times 10^{-8}$	7,23
	$[HgBr_4]^{2-} = Hg^{2+} + 4Br^-$	$1 \times 10^{-21}$	21,0
	$[CdCl_4]^{2-} = Cd^{2+} + 4Cl^-$	$9,1 \times 10^{-4}$	3,04
	$[FeCl]^{2+} = Fe^{3+} + Cl^-$	$3 \times 10^{-2}$	1,5
	$[FeCl_2]^+ = Fe^{3+} + 2Cl^-$	0,222	0,654
• ion bromure $Br^-$ • ion chlorure $Cl^-$	$[HgCl_4]^{2-} = Hg^{2+} + 4Cl^-$	$1 \times 10^{-15}$	15,0
	$[AgCl_2]^- = Ag^+ + 2Cl^-$	$7 \times 10^{-6}$	5,2
	$[Cd(CN)_4]^{2-} = Cd^{2+} + 4CN^-$	$8 \times 10^{-18}$	17,1
	$[Cu(CN)_3]^{2-} = Cu^+ + 3CN^-$	$5 \times 10^{-26}$	27,3
	$[Cu(CN)_4]^{3-} = Cu^+ + 4CN^-$	$5 \times 10^{-30}$	29,3
	$[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe^{3+} + 6CN^-$	$1 \times 10^{-42}$	42,0
	$[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe^{2+} + 6CN^-$	$1 \times 10^{-35}$	35,0
	$[Hg(CN)_4]^{2-} = Hg^{2+} + 4CN^-$	$3 \times 10^{-42}$	41,5
	$[Ni(CN)_4]^{2-} = Ni^{2+} + 4CN^-$	$1 \times 10^{-22}$	22,0
	$[Ag(CN)_2]^- = Ag^+ + 2CN^-$	$1 \times 10^{-20}$	20,0
	$[Zn(CN)_4]^{2-} = Zn^{2+} + 4CN^-$	$1 \times 10^{-19}$	19,0
	$[CaY]^{2-} = Ca^{2+} + Y^{4-}$	$2 \times 10^{-11}$	10,7
	$[FeY]^- = Fe^{3+} + Y^{4-}$	$1 \times 10^{-25}$	25,0
	$[MgY]^{2-} = Mg^{2+} + Y^{4-}$	$2 \times 10^{-9}$	8,7
• anion $Y^{4-}$ (EDTA)	$[ZnY]^{2-} = Zn^{2+} + Y^{4-}$	$3,1 \times 10^{-17}$	16,51
	$[AlF_6]^{3-} = Al^{3+} + 6F^-$	$2 \times 10^{-21}$	20,7
	$[FeF_6]^{3-} = Fe^{3+} + 6F^-$	$1 \times 10^{-16}$	16,0
	$[Al(OH)_4]^- = Al^{3+} + 4OH^-$	$1,2 \times 10^{-34}$	33,92
	$[Zn(OH)_4]^{2-} = Zn^{2+} + 4OH^-$	$2,5 \times 10^{-15}$	14,60
	$[CdI_4]^{2-} = Cd^{2+} + 4I^-$	$7 \times 10^{-7}$	6,2
	$[HgI_4]^{2-} = Hg^{2+} + 4I^-$	$5,3 \times 10^{-31}$	30,28
	$[Al(C_2O_4)_3]^{3-} = Al^{3+} + 3C_2O_4^{2-}$	$5 \times 10^{-17}$	16,3
	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} = Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-}$	$6 \times 10^{-21}$	20,2
	$[Ag(SO_3)_2]^{3-} = Ag^+ + 2SO_3^{2-}$	$3 \times 10^{-9}$	8,5
	$[Fe(SCN)]^{2+} = Fe^{3+} + SCN^-$	$9,4 \times 10^{-4}$	3,03
	$[Fe(SCN)_6]^{3-} = Fe^{3+} + 6SCN^-$	$1 \times 10^{-4}$	4,0
	$[Hg(SCN)_4]^{2-} = Hg^{2+} + 4SCN^-$	$1 \times 10^{-22}$	22,0
• ion fluorure $F^-$			
• ion hydroxyde $OH^-$			
• ion iodure $I^-$			
• ion oxalate $C_2O_4^{2-}$			
• ion sulfite $SO_3^{2-}$			
• ion thiocyanate			

## Annexe 5 : Potentiels standard de quelques couples oxydant-réducteur

### 1) à pH = 0

Demi-équation d'échange électronique	E <sup>0</sup> /V	
$F_2 + 2H^+ + 2e = 2HF$	+ 3,06	
$F_2 + 2e = 2F^-$	+ 2,85	
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	+ 2,01	
$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	+ 1,82	
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+ 1,77	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	+ 1,695	
$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	+ 1,70	dans HClO <sub>4</sub> à 1 mol · L <sup>-1</sup>
	+ 1,44	dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1 mol · L <sup>-1</sup>
$2HClO + 2H^+ + 2e = Cl_2 + 2H_2O$	+ 1,63	
$NaBiO_3 + 6H^+ + 2e = Na^+ + Bi^{3+} + 3H_2O$	+ 1,6	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e = IO_3^- + 3H_2O$	+ 1,5	
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e = Br_2 + 6H_2O$	+ 1,52	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51	
$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$	+ 1,51	
$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,455	
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+ 1,359	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33	
$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,23	
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+ 1,299	
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e = I_2 + 6H_2O$	+ 1,195	
$Br_2(aq) + 2e = 2Br^-$	+ 1,087	
$Br_2(l) + 2e = 2Br^-$	+ 1,065	
$2ICl_2 + 2e = I_2 + 4Cl^-$	+ 1,06	
$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O$	+ 1,00	
$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	+ 0,96	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	+ 0,94	
$NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$	+ 0,87	
$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	+ 0,920	
$Cu^{2+} + I^- + e = CuI(s)$	+ 0,86	
$Ag^+ + e = Ag(s)$	+ 0,7994	
$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg(l)$	+ 0,789	
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+ 0,771	
	+ 0,674	dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1 mol · L <sup>-1</sup>
$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	+ 0,682	
$I_2(aq) + 2e = 2I^-$	+ 0,6197	
$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	+ 0,564	
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = H_3AsO_3 + H_2O$	+ 0,559	

$[\text{I}_8]^- + 2\text{e} = 3\text{I}^-$	+ 0,536	
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	+ 0,5355	
$\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}$	+ 0,521	
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,45	
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{e} = 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}$	+ 0,446	
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,40	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+ 0,356	
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}(\text{s})$	+ 0,337	
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e} = 2\text{Hg}(\ell) + 2\text{Cl}^-$	+ 0,2680	
	+ 0,2412	dans KCl en solution saturée
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e} = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	+ 0,2224	
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,17	
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$	+ 0,153	
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15	
$[\text{SnCl}_6]^{2-} + 2\text{e} = [\text{SnCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+ 0,14	dans HCl à 1 mol · L <sup>-1</sup>
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{S}$	+ 0,141	
$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e} = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-$	+ 0,095	
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0,08	
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{e} = \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0,01	
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0,000	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}(\text{s})$	- 0,126	
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}(\text{s})$	- 0,136	
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e} = \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-$	- 0,151	
$\text{CuI}(\text{s}) + \text{e} = \text{Cu}(\text{s}) + \text{I}^-$	- 0,185	
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}(\text{s})$	- 0,250	
$\text{V}^{3+} + \text{e} = \text{V}^{2+}$	- 0,255	
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}(\text{s})$	- 0,277	
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{e} = \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{CN}^-$	- 0,31	
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e} = \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$	- 0,356	
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}(\text{s})$	- 0,403	
$\text{Cr}^{3+} + \text{e} = \text{Cr}^{2+}$	- 0,41	
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}(\text{s})$	- 0,440	
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}(\text{s})$	- 0,74	
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}(\text{s})$	- 0,763	
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}(\text{s})$	- 1,18	
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}(\text{s})$	- 1,66	
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}(\text{s})$	- 2,37	
$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}(\text{s})$	- 2,71	
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}(\text{s})$	- 2,87	
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sr}(\text{s})$	- 2,89	
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ba}(\text{s})$	- 2,90	
$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}(\text{s})$	- 2,92	
$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}(\text{s})$	- 3,04	



# Index

## A

- Activités en solution aqueuse, 88
- Affinité électronique, [16](#)
- Amorçage d'une réaction, 66
- Approximation
  - d'Ellingham, 256
  - de l'état quasi-stationnaire, 62
- Atomes (schéma de Lewis), 173
- Avancement d'une réaction, 26

## C

- Calorimètre à flamme, 250
- Calorimétrie, 251
- Caractéristiques des métaux, 200
- Chalcogènes, [11](#), [13](#)
- Classification périodique, [12](#), [13](#)
- Compacité, 202, 204, 206
- Complexes successifs, 94
- Constante
  - d'acidité, 89
  - de dissociation, 94
  - de formation, 94
  - de réaction rédox, 129
  - de vitesse  $k$ , 31, 32
  - globale de formation, 95
- Couple
  - acide-base, 89
  - ion complexe-ion métallique, 93
  - oxydant-réducteur, 120
  - précipité-ion métallique, 99
- Cristallographie (définitions), 198
- Cristaux
  - covalents, 229
  - ioniques, 226
  - moléculaires, 230

## D

- Densité électronique pour NaCl, 224
- Diamant, 229, 230
- Domaine d'existence d'un précipité, 99
- Domaines de prédominance
  - couple A/B, 91, 92
  - couple ML/M, 96
  - couple rédox, 127

## E

- Électrode standard à hydrogène, 124
- Électronégativité selon Mulliken, [17](#)
- Électrons de cœur, de valence, 157
- Élément (définition), [11](#)
- Empilement
  - cubique à faces centrées, 203
  - cubique centré, 205
  - hexagonal compact, 200
- Empilements
  - des différents métaux, 206
  - dans les cristaux métalliques, 200
- Énergie
  - d'activation d'une réaction, 31, 32
  - d'ionisation, [15](#)
- Enthalpie
  - de réaction, 254
  - molaire standard, 253
  - molaire standard (influence de T), 254
  - standard de changement d'état, 259
  - standard de formation, 257
  - standard de réaction (influence de T), 256
- Équation bilan (équation stœchiométrique), 26
- Équation d'oxydoréduction (équilibrage), 122
- Étape cinétiquement déterminante, 60
- État standard
  - d'un constituant gazeux, 252
  - d'un corps pur, 252
  - d'un soluté, 252
- Évolution
  - d'un système chimique, 88, 89
  - des propriétés chimiques, [18](#), 157
- Expressions de la relation de Nernst, 126

## F

- Formule
  - de Nernst, 125
  - de Rydberg, 149
- Frontières oxydant / réducteur, 127
- Fullerène en C<sub>60</sub> (structure), 229

## G

- Gaz rares, [11](#), [13](#)

## Grandeurs

- de réaction (définition), 254
- extensives, 25
- intensives, 25
- molaires, 25
- molaires standard, 253

Graphite (structure), 229

## H I

Halogènes, 11, 13

Intermédiaires réactionnels, 63

Ions (schéma de Lewis), 173

## L

### Liaison

- de covalence, 172
- hydrogène, 278, 279
- ionique, 224
- métallique, 200

Ligand, 93

Lois de vitesse (intégration des), 34, 35

## M

Maille, 198

### Mécanisme

- en chaîne, 66
- par stades, 65

Mécanismes réactionnels, 64

Mendeleïev D.I., 10

Mésomérie, 176

Métal (définition), 11

### Métaux

- alcalino-terreux, 11, 12
- alcalins, 11, 12
- de transition, 12, 13

### Méthode

- du temps de demi-réaction, 36
- différentielle, 37
- intégrale, 37
- d'isolement, 38
- des vitesses initiales, 38

### Méthode VSEPR

- applications, 179
- modification des angles, 180
- principes, 178

Molécules (schéma de Lewis), 173

Motif, 199

## N

Niveau fondamental de l'atome d'hydrogène, 149

Niveaux d'énergie des électrons, 152

Niveaux excités de l'atome d'hydrogène, 149

### Nombre d'onde

- définition, 148
- calcul par la formule de Rydberg, 149

Nombre d'oxydation, 121

### Nombre quantique

- de spin, 152
- magnétique  $m$ , 151
- principal  $n$ , 149, 150
- secondaire  $\ell$ , 151

Nombre stœchiométrique, 26

### Notation de Lewis

- des atomes, 172
- des molécules, 173

## O P Q

### Ordre d'une réaction

- définition, 30
- détermination, 36, 37, 38

Phases d'un système, 25

Pile électrochimique (f.e.m), 123

### Potentiel

- d'électrode, 124
- standard, 124

### Précipités

- amphotères, 100
- critère de formation, 97

Prévision des réactions rédox, 128

Principe d'exclusion de Pauli, 153

Produit de solubilité, 98

Propagation d'une réaction, 67

Quotient de réaction, 88

## R

Rayon ionique, 225

Réacteur isobare, 250

### Réaction chimique

- avancement (d'une), 26
- définition, 26

### Réactions

- réversibles, 58
- successives, 60, 61

### Règle

- de Hund, 155
- de Klechkowsky, 154
- de l'octet, 172
- de l'octet (limites), 175

### Relation

- d'Arrhenius, 32
- de « Hess », 258
- de Kirchhoff, 256

Réseau, 198

Réseaux de Bravais, 199

Rupture de chaîne ou terminaison, 67

## **S T**

### **Sites**

- octaédriques, 207
- tétraédriques, 207

**Spectre d'émission de l'hydrogène**, 148, 149

### **Structure**

- de la glace III, 230
- en blocs, 14
- type CsCl, 226
- type NaCl, 227
- type ZnS, 228

**Structures géométriques (selon VSEPR)**, 179

**Système (définition)**, 24

**Systèmes (différents types de)**, 24

**Tableau périodique**, 12, 13

**Température de flamme**, 264

## **V**

**Variation d'enthalpie d'un système**, 256

**Vitesse de réaction**

- définition, 27
- expression, 29
- facteurs influençant (la), 30, 31





Hidden page



**Titres disponibles en première année dans la filière MPSI...**

**En Physique**

Optique MPSI-PCSI-PTSI  
Mécanique MPSI  
Électrocinétique MPSI  
Électromagnétisme MPSI  
Thermodynamique MPSI

**En Chimie**

Chimie MPSI

**En Mathématiques**

Analyse MPSI  
Algèbre et géométrie MPSI

**Livres d'exercices**

Mathématiques MPSI  
Physique MPSI

# LES NOUVEAUX Précis BRÉAL

Une collection tenant compte de vos besoins et de vos contraintes, conçue pour vous aider tout au long de l'année à préparer efficacement les concours.

- **Un cours complet et très clair**, illustré de nombreux exemples, pour comprendre et assimiler.
- **Des pages de méthode**, facilement mémorisables, pour acquérir les savoir-faire et les réflexes nécessaires.
- **De nombreux exercices corrigés**, variés et progressifs, pour s'entraîner régulièrement.

**Les Nouveaux Précis Bréal** sont la **collection de référence** pour réussir sa prépa et intégrer une grande école d'ingénieurs.

Ref. : 210.0324

ISBN : 2 7495 0232 2



9 782749 502328

Copyrighted material